



(19) BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENTAMT

Offenlegungsschrift

(10) DE 44 27 199 A 1

(51) Int. Cl. 6:

C07D 213/62
 C 07 D 405/12
 C 07 D 405/14
 C 07 D 409/14
 C 07 D 417/14
 C 07 F 19/00
 C 07 F 7/08
 C 09 K 19/34
 G 02 F 1/13

// C07D 213/89,213/64,213/61,213/80,213/48 (C07D 405/12,307:12,213:62)C07D 405/14 (C07D 247:00,225:02)
 C07F 9/58,1/02, G09G 3/36

DE 44 27 199 A 1

(71) Anmelder:

Hoechst AG, 65929 Frankfurt, DE

(72) Erfinder:

Manero, Javier, Dr., 65931 Frankfurt, DE; Fuss,
 Robert Walter, Dr., 65779 Kelkheim, DE; Hornung,
 Barbara, 63594 Hasselroth, DE

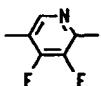
(54) 3,4-Difluorpyridine und ihre Verwendung in flüssigkristallinen Mischungen

(55) 3,4-Difluorpyridin-Derivat der Formel (I)



in der die Symbole und Indizes folgende Bedeutungen
 haben:

die Gruppe B ist



R¹, R² sind beispielsweise Alkylreste mit 1 bis 20 C-Atomen;
 M¹, M², M³, M⁴, M⁵, M⁶ sind beispielsweise -O-, -CO-O-,
 -O-CO-, oder eine Einfachbindung;

A¹, A², A³, A⁴ sind beispielsweise 1,4-Phenyl, Pyrimidin-
 2,5-diyl oder trans-1,4-Cyclohexenyl und
 a, b, c, d, e, f, g, h, i, k sind null oder eins.

Die Verbindungen der Formel (I) sind in reinem Zustand
 farblos und bilden im allgemeinen flüssigkristalline Mesophasen in einem für die elektrooptische Verwendung günstig
 gelegenen Temperaturbereich. Chemisch, thermisch und
 gegen Licht sind sie stabil.

DE 44 27 199 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 12.95 508 066/98

48/36

Beschreibung

Neben nematisch n und cholesterischen Flüssigkeiten wird n in jüngerer Zeit auch optisch aktiv geneigt smekatisch (ferroelektrische) Flüssigkristall in kommerziellen Displayvorrichtungen verwendet.

Clark und Lagerwall konnten zeigen, daß der Einsatz ferroelektrischer Flüssigkristalle (FLC) in sehr dünnen Zellen zu optoelektrischen Schalt- oder Anzeigeelementen führt, die im Vergleich zu den herkömmlichen TN ("twisted nematic")-Zellen um bis zu einem Faktor 1000 schnell reagieren haben (siehe z. B. EP-A 0 032 362). Aufgrund dieser und anderer günstiger Eigenschaften, z. B. der bistabilen Schaltmöglichkeit und des nahezu blickwinkelunabhängigen Kontrasts, sind FLCs grundsätzlich für Anwendungsgebiete wie Computerdisplays gut geeignet.

Für die Verwendung von FLCs in elektrooptischen oder vollständig optischen Bauelementen benötigt man entweder Verbindungen, die geneigte bzw. orthogonale smektische Phasen ausbilden und selbst optisch aktiv sind, oder man kann durch Dotierung von Verbindungen, die zwar solche smektischen Phasen ausbilden, selbst aber nicht optisch aktiv sind, mit optisch aktiven Verbindungen ferroelektrische smektische Phasen induzieren.

Die gewünschte Phase soll dabei über einen möglichst großen Temperaturbereich stabil sein.

Zur Erzielung eines guten Kontrastverhältnisses in elektrooptischen Bauelementen ist eine einheitliche planare Orientierung der Flüssigkristalle nötig. Eine gute Orientierung in der SA und S^{*}C-Phase läßt sich z. B. erreichen, wenn die Phasenfolge der Flüssigkristallmischung mit abnehmender Temperatur lautet:

Isotrop → N^{*} → SA → S^{*}C

Voraussetzung ist, daß der Pitch (Ganghöhe der Helix) in der N^{*}-Phase sehr groß (größer 10 µm) oder, noch besser, völlig kompensiert ist (siehe z. B. T. Matsumoto et al., p. 468–470, Proc. of the 6th Int. Display Research Conf., Japan Display, Sept. 30 – Octo. 2, Tokyo, Japan; M. Murakami et al., ibid. S. 344 – S. 347). Dies erreicht man, z. B. indem man zu der chiralen Flüssigkristallmischung, die in der N^{*}-Phase z. B. eine linksdrehende Helix aufweist, einen oder mehrere optisch aktive Dotierstoffe, die eine rechtsdrehende Helix induzieren, in solchen Mengen hinzugibt, daß die Helix kompensiert wird.

Für die Verwendung des SSFLCD-Effektes (Surface Stabilized Ferroelectric Liquid Crystal Display) von Clark und Lagerwall zur einheitlichen, planaren Orientierung ist ferner Voraussetzung, daß der Pitch in der smektischen C^{*}-Phase wesentlich größer ist als die Dicke des Anzeigeelementes (Mol. Cryst. Liq. Cryst. 94 (1983) 213-134 und 114 (1984) 151-187). Dies erreicht man, wie im Fall des cholesterischen Pitches, durch Verwendung von Dotierstoffen mit entgegengesetztem Drehsinn der Helix.

Die optische Schaltzeit τ [µs] ferroelektrischer Flüssigkristallsysteme, die möglichst kurz sein soll, hängt von der Rotationsviskosität des Systems γ [mPas], der spontanen Polarisation P_s [nC/cm²] und der elektrischen Feldstärke E [V/m] ab nach der Beziehung

γ

$$\tau = \frac{P_s}{E}$$

Da die Feldstärke E durch den Elektrodenabstand im elektrooptischen Bauteil und durch die angelegte Spannung festgelegt ist, muß das ferroelektrische Anzeigemedium niedrigviskos sein und eine hohe spontane Polarisation aufweisen, damit eine kurze Schaltzeit erreicht wird.

Schließlich wird neben thermischer, chemischer und photochemischer Stabilität eine kleine optische Anisotropie Δn, vorzugsweise ≈ 0,13, und eine geringe positive oder vorzugsweise negative dielektrische Anisotropie Δε verlangt (siehe z. B. S. T. Lagerwall et al., "Ferroelectric Liquid Crystals for Displays" SID Symposium, Oct. Meeting 1985, San Diego, Ca, USA).

Die Gesamtheit dieser Forderungen ist nur mit Mischungen aus mehreren Komponenten zu erfüllen. Als Basis (oder Matrix) dienen dabei bevorzugt Verbindungen, die möglichst selbst bereits die gewünschte Phasenfolge I→N→SA→Sc aufweisen. Weitere Komponenten der Mischung werden oftmals zur Schmelzpunktserniedrigung und zur Verbreiterung der Sc- und meist auch N-Phase, zum Induzieren der optischen Aktivität, zur Pitch-Kompensation und zur Anpassung der optischen und dielektrischen Anisotropie zugesetzt, wobei aber beispielsweise die Rotationsviskosität möglichst nicht vergrößert werden soll.

Ferroelektrische Flüssigkristallanzeigen lassen sich auch durch Nutzung des DHF (Distorted Helix Formation)-Effektes oder des PSFLCD-Effektes (Pitch Stabilized Ferroelectric Liquid Crystal Display, auch SBF = Short pitch Bistable Ferroelectric Effekt genannt) betreiben. Der DHF-Effekt wurde von B. I. Ostrovski in Advances in Liquid Crystal Research and Applications, Oxford/Budapest 1980, 469 ff. beschrieben, der PSFLCD-Effekt ist in DE-A 39 20 625 bzw. EP-A 0 405 346 beschrieben. Zur Nutzung dieser Effekte wird im Gegensatz zum SSFLCD-Effekt ein flüssigkristallines Material mit einem kurzen Sc-Pitch benötigt.

2-Fluorpyridine und 3-Fluorpyridine zur Verwendung in ferroelektrischen Flüssigkristallmischungen sind aus WO 92/11241 bzw. EP-A 0 573 878 bekannt.

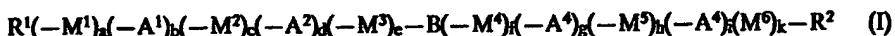
Da die Entwicklung, insbesondere von ferroelektrischen Flüssigkristallmischungen, jedoch noch in keiner Weise als abgeschlossen betrachtet werden kann, sind die Hersteller von Displays nach wie vor an den unterschiedlichsten Komponenten für Mischungen interessiert. Dieses u. a. auch deshalb, weil erst das Zusammenwirken der flüssigkristallinen Mischungen mit den einzelnen Bauteilen der Anzeigevorrichtung bzw. der Zellen (z. B.

der Orientierungsschicht) Rückschlüsse auf die Qualität auch der flüssigkristallinen Mischungen zuläßt.

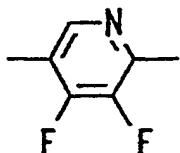
Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, neue Verbindungen bereitzustellen, die in flüssigkristallinen Mischungen geeignet sind, das Eigenschaftsprofil dieser Mischungen zu verbessern.

Es wurde nun überraschend gefunden, daß 3,4-Difluorpyridin-Derivate der Form I (I) in besonderer Weise zum Einsatz in Flüssigkristallmischungen geeignet sind.

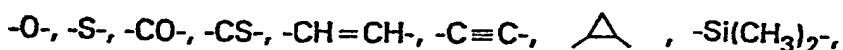
Gegenstand der Erfindung sind daher Verbindungen der Formel (I),



in der die Symbole und Indizes folgende Bedeutungen haben:
die Gruppe B ist



R^1, R^2 sind gleich oder verschieden Wasserstoff, $-CN$, $-F$, $-Cl$, $-CF_3$, $-CHF_2$, $-CH_2F$, $-OCF_3$, $-OCHF_2$, $-OCH_2F$ oder ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 20 C-Atomen (mit oder ohne asymmetrisches C-Atom), wobei auch eine oder mehrere CH_2 -Gruppen durch



1,4-Phenylene, trans-1,4-Cyclohexylen oder trans-1,3-Cyclopentylen ersetzt sein können, mit der Maßgabe, daß Sauerstoffatome und/oder Schwefelatome nicht unmittelbar miteinander gebunden sein dürfen, und/oder ein oder mehrere H-Atome des Alkylrestes durch $-F$, $-Cl$, $-Br$, $-OR^3$, $-SCN$, $-OCN$ oder $-N_3$ substituiert sein können, oder auch eine der nachfolgenden Gruppen (optisch aktiv oder racemisch):

5

10

15

20

25

35

40

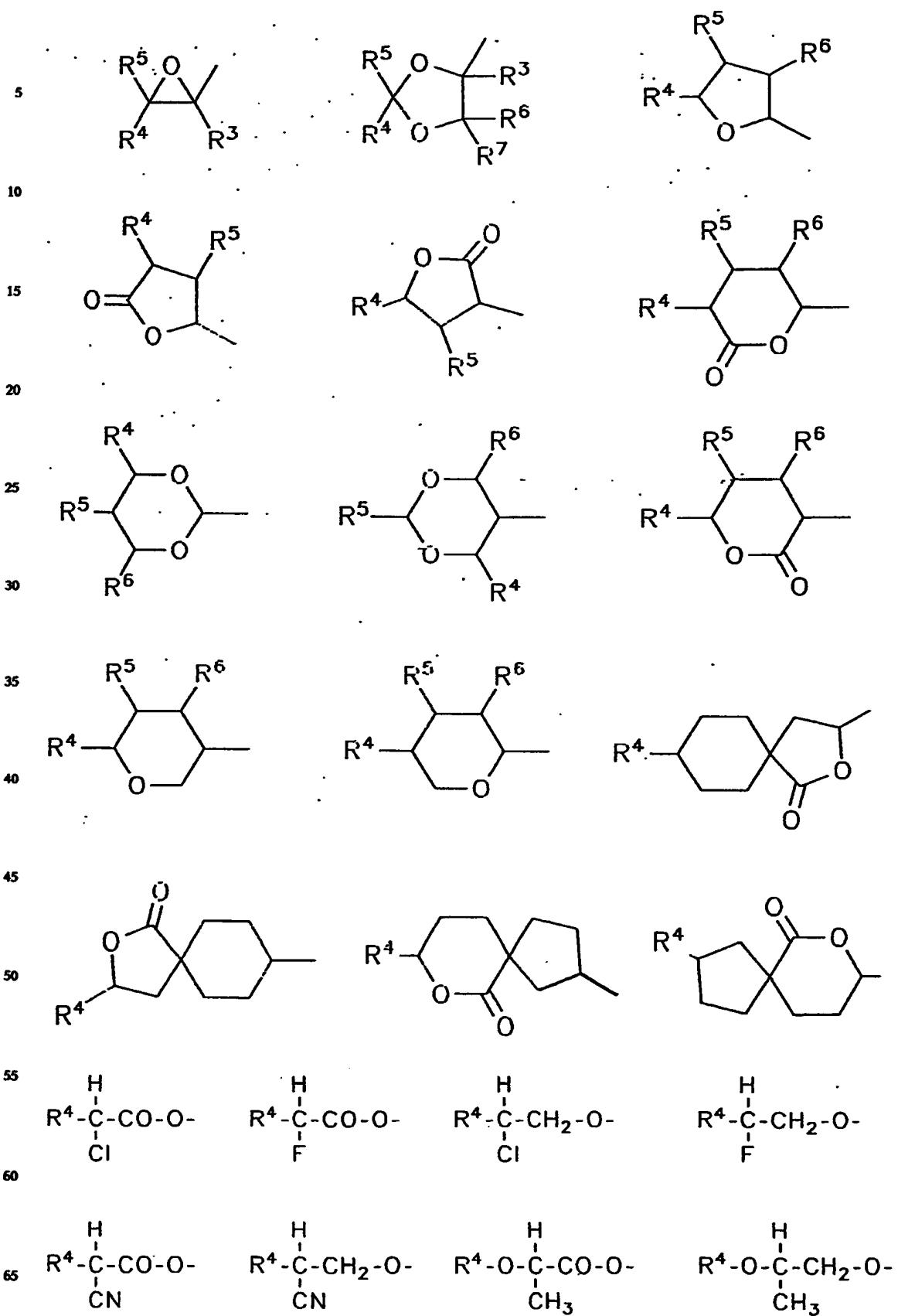
45

50

55

60

65



R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ sind gleich oder verschieden Wasserstoff oder ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1–16 C-Atomen (mit oder ohne asymmetrisches C-Atom), wobei auch eine oder mehrere CH₂-Gruppen durch –O– und/oder –CH=CH– ersetzt sein können, mit der Maßgabe, daß Sauerstoffatome nicht unmittelbar miteinander gebunden sein dürfen, und/oder ein oder mehrere H-Atome des Alkylrestes durch –F oder –Cl substituiert sein können; R⁴ und R⁵ können zusammen auch –(CH₂)₄– oder –(CH₂)₅– sein, wenn sie an ein Oxiran-, Dioxolan-, Tetrahydrofuran-, Tetrahydropyran-, Butyrolacton- oder Valerolactan-System gebunden sind; 5

M¹, M², M³, M⁴, M⁵, M⁶ sind gleich oder verschieden –O–, –S–, –CO–, –CO–O–, –O–CO–, –O–CO–O–, –CO–S–, –S–CO–, –CS–O–, –O–CS–, –S–CS–S–, –O–CS–O–, –S–CO–S–, –CS–, –CH₂–O–, –O–CH₂–, –CH₂–S–, –S–CH₂–, –CH=CH–, –C≡C– oder eine Ein- 10 fachbindung; 10

A¹, A², A³, A⁴ sind gleich oder verschieden 1,4-Phenylen, wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl und/oder CN 15 ersetzt sein können, Pyrazin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, Pyridazin-3,6-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, Pyridin-2,5-diyl, wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, Pyrimidin-2,5-diyl, 15 wobei ein oder zwei H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, trans-1,4-Cyclohexylen, bei dem ein oder zwei H-Atome durch CN und/oder CH₃ ersetzt sein können, (1,3,4)-Thiadiazol-2,5-diyl, 1,3-Dioxan-2,5-diyl, 1,3-Dithian-2,5-diyl, 1,3-Thiazol-2,4-diyl, wobei ein H-Atom durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein kann, 1,3-Thiazol-2,5-diyl, wobei ein H-Atom durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein kann, Thiophen-2,4-diyl, wobei ein H-Atom durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein kann, Thiophen-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, Piperazin-1,4-diyl, Piperazin-2,5-diyl, Naphthalin-2,6-diyl, wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, Bicyclo[2.2.2]octan-1,4-diyl, wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können oder 1,3-Dioxaborinan-2,5-diyl oder die Gruppe B; 20

a, b, c, d, e, f, g, h, i, k sind null oder eins.

Die Verbindungen der Formel (I) sind in reinem Zustand farblos und bilden im allgemeinen flüssigkristalline Mesophasen in einem für die elektrooptische Verwendung günstig gelegenen Temperaturbereich. Chemisch, thermisch und gegen Licht sind sie stabil.

Besonders geeignet sind die Verbindungen der Formel (I), um schon in geringen Zusammensetzungen die dielektrische Anisotropie Δε flüssigkristalliner Mischungen in Richtung auf höhere negative Werte zu beeinflussen. 30

Bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel (I), in der die Symbole und Indizes folgende Bedeutung haben:

R¹, R² sind gleich oder verschieden Wasserstoff, –CN, –F, –Cl, –CF₃, –CHF₂, –CH₂F, –OCF₃, –OCHF₂, –OCH₂F oder ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 18 C-Atomen (mit oder ohne asymmetrische C-Atome), wobei auch eine oder mehrere CH₂-Gruppen durch 35



oder trans-1,4-Cyclohexylen ersetzt sein können, mit der Maßgabe, daß Sauerstoffatome nicht unmittelbar miteinander gebunden sein dürfen, und/oder ein oder mehrere H-Atome des Alkylrestes durch –F, –Cl, –OR³, –OCN oder –N₃ substituiert sein können, oder eine der nachfolgenden Gruppen (optisch aktiv oder racemisch): 40

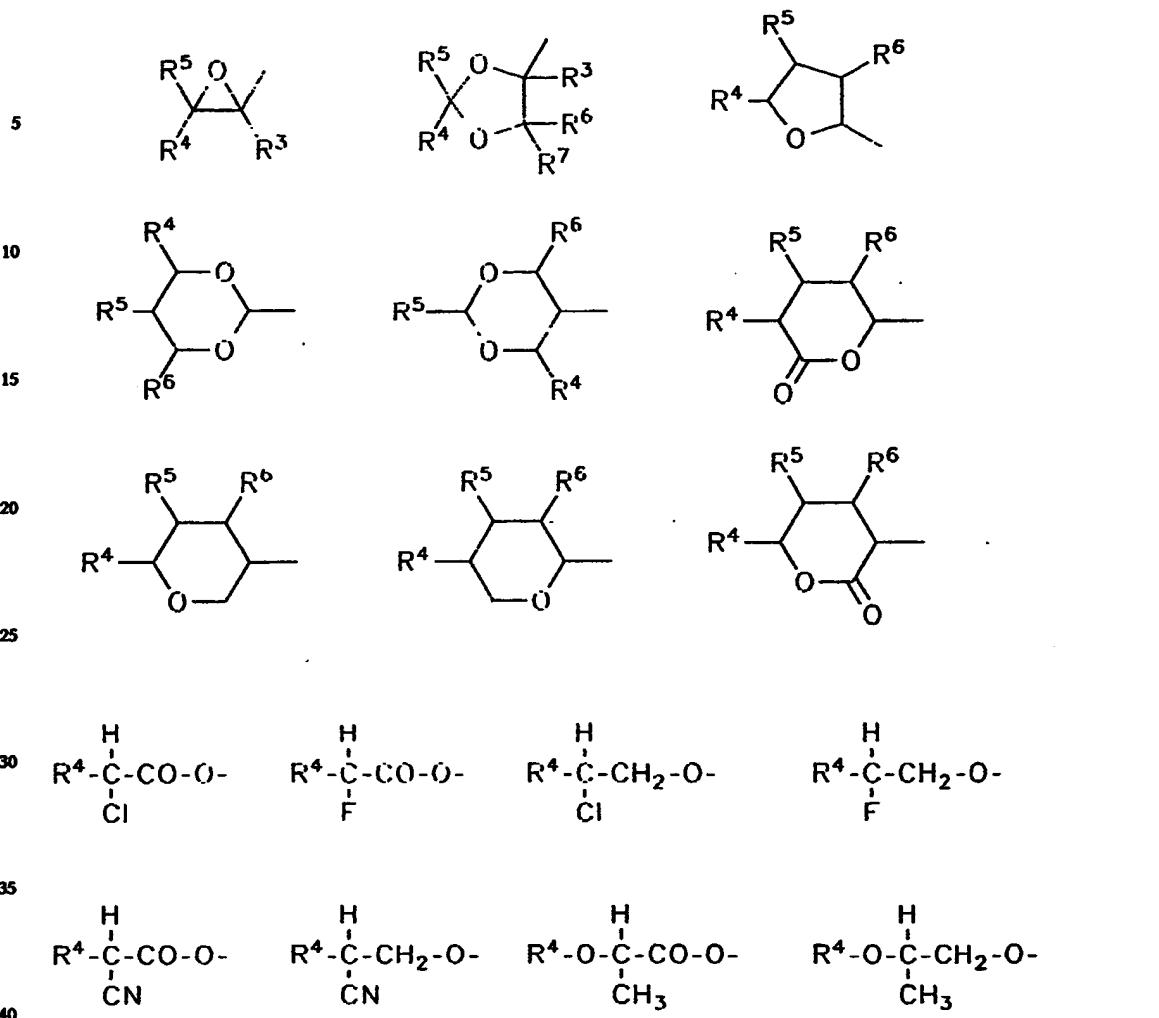
45

50

55

60

65



R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ sind gleich oder verschieden Wasserstoff oder ein geradkettiger oder verzweigter Alkyrest mit 1–16 C-Atomen (mit oder ohne asymmetrisches C-Atom), wobei auch eine oder mehrere CH₂-Gruppen durch —O— und/oder —CH=CH— ersetzt sein können, mit der Maßgabe, daß Sauerstoffatome nicht unmittelbar miteinander gebunden sein dürfen, und/oder ein oder mehrere H-Atome des Alkyrestes durch —F oder —Cl substituiert sein können; R⁴ und R⁵ können zusammen auch —(CH₂)₄— oder —(CH₂)₃— sein, wenn sie an ein Oxiran-, Dioxolan-, Tetrahydrofuran-, Tetrahydropyran-, Butyrolacton- oder Valerolacton-System gebunden sind;

M¹, M², M³, M⁴, M⁵, M⁶ sind gleich oder verschieden —O—, —CO—, —CO—O—, —O—CO—, —O—CO—O—, —O—CS—O—, —CH₂—O—, —O—CH₂—, —CH=CH—, —C≡C— oder eine Einfachbindung; A¹, A², A³, A⁴ sind gleich oder verschieden 1,4-Phenylen, wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, Pyrazin-2,5-diy, wobei ein oder zwei H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, Pyridazin-3,6-diy, wobei ein oder zwei H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, Pyrimidin-2,5-diy, wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, Pyridin-2,5-diy, wobei ein oder zwei H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, trans-1,4-Cyclohexylen, bei dem ein oder zwei H-Atome durch CN und/oder CH₃ ersetzt sein können, (1,3,4)-Thiadiazol-2,5-diy, 1,3-Dioxan-2,5-diy, Thiophen-2,4-diy, wobei ein H-Atom durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein kann, Thiophen-2,5-diy, wobei ein oder zwei H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, Naphthalin-2,6-diy, wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können oder 1,3-Dioxaborine-2,5-diy oder die Gruppe;

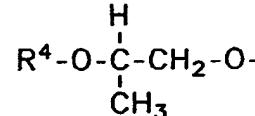
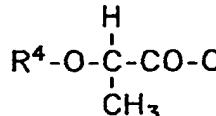
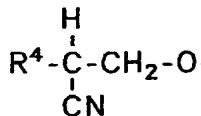
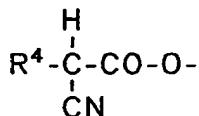
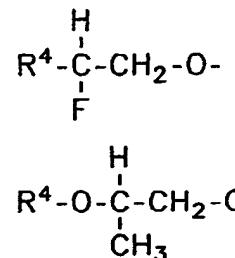
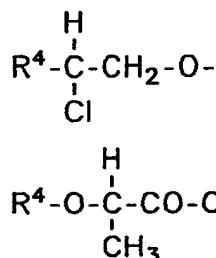
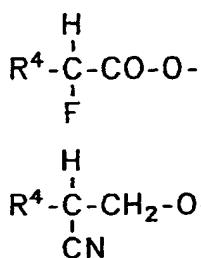
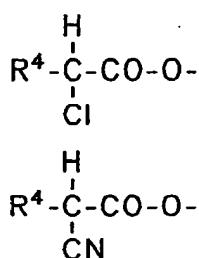
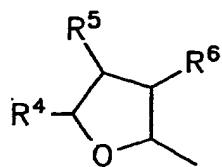
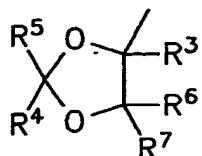
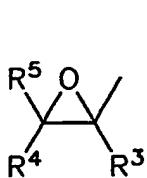
a, b, c, d, e, f, g, h, i, k sind null oder eins.

Ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel (I), in der die Symbole und Indizes folgende Bedeutungen haben:

R¹, R² sind gleich oder verschieden Wasserstoff, —CN, —F, —Cl, —CF₃, —CHF₂, —CH₂F, —OCF₃, —OCHF₂, —OCH₂F oder ein geradkettiger oder verzweigter Alkyrest mit 1 bis 16 C-Atomen (mit oder ohne asymmetrisches C-Atom), wobei auch eine, zwei oder drei CH₂-Gruppen durch

-O-, -CO-, -CH=CH-, Δ , -Si(CH₃)₂-

oder trans-1,4-Cyclohexylen ersetzt sein können, mit der Maßgabe, daß Sauerstoffatome nicht unmittelbar miteinander gebunden sein dürfen, und/oder ein oder mehrere H-Atome des Alkylrestes durch -F, -Cl oder -OR³ substituiert sein können, oder auch eine der nachfolgenden Gruppen (optisch aktiv oder racemisch):



R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ sind gleich oder verschieden Wasserstoff oder ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1–14 C-Atomen (mit oder ohne asymmetrisches C-Atom), wobei auch eine oder mehrere CH₂-Gruppen durch -O- und/oder -CH-CH- ersetzt sein können, mit der Maßgabe, daß Sauerstoffatome nicht unmittelbar miteinander gebunden sein dürfen, und/oder ein oder mehrere H-Atome des Alkylrestes durch -F oder -Cl substituiert sein können; R⁴ und R⁵ können zusammen auch -(CH₂)₄- oder -(CH₂)₅- sein, wenn sie an ein Oxiran- oder Dioxolan-System gebunden sind;

M¹, M², M³, M⁴, M⁵, M⁶ sind gleich oder verschieden -O-, -CO-, -CO-O-, -O-CO-, -O-CO-O-, -CH₂-O-, -O-CH₂-, -CH=CH- oder eine Einfachbindung;

A¹, A², A³, A⁴ sind gleich oder verschieden 1,4-Phenylen, wobei ein, zwei oder drei H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, Pyrazin-2,5-diy, wobei ein oder zwei H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, Pyridazin-3,6-diy, wobei ein oder zwei H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, Pyridin-2,5-diy, wobei ein oder zwei H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, Pyrimidin-2,5-diy, wobei ein oder zwei H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, trans-1,4-Cyclohexylen, bei dem ein oder zwei H-Atome durch CN und/oder CH₃ ersetzt sein können, (1,3,4)-Thiadiazol-2,5-diy, Naphthalin-2,6-diy, wobei ein oder zwei H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können oder 1,3-Dioxaborinan-2,5-diy; a, b, c, d, e, f, g, h, i, k sind null oder eins.

Die Herstellung der erfundungsgemäßen Verbindungen erfolgt nach an sich literaturbekannten Methoden, wie sie in Standardwerken zur Organischen Synthese, z. B. Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, beschrieben werden.

Die Herstellung erfolgt dabei unter Reaktionsbedingungen, die für die genannten Umsetzungen bekannt und geeignet sind. Dabei kann auch von an sich bekannten, hier nicht näher erwähnten Varianten Gebrauch machen.

Die Ausgangsstoffe können gewünschtenfalls auch *in situ* gebildet werden, und zwar derart, daß man sie aus dem Reaktionsgemisch nicht isoliert, sondern sofort weiter zu den Verbindungen der Formel (I) umsetzt.

Beispielhaft sind in den Schemata 1 bis 6 Synthesewege zu Verbindungen der Formel (I) angegeben, wobei auch andere Verfahren denkbar und möglich sind.

So können zum Beispiel über die Zwischenstufe 2,5-Dibrom-3,4-difluorpyridin (IX) durch mehrstufige Umsetzungen die Seitenketten R¹(-A¹)(-M¹)(-A²)_m(-M²)_n- und (-M³)_o(-A³)_p(-M⁴)_q(-A⁴)_r-R² in die 2- bzw. 5-Position des Pyridinrings eingebracht werden.

Zur Herstellung von 2,5-Dibrom-3,4-difluorpyridin geht man beispielsweise von 2,5-Dibrom-3-fluorpyridin aus, welches beispielsweise nach dem in der EP-A 0 573 878 beschriebenen Verfahren hergestellt werden kann. Die Synthese ist in Schema 1 wiedergegeben.

Durch Umsetzung von 3-Fluor-2-hydroxypyridin (II) (siehe z. B. J. Org. Chem. 23 (1958) 1616) mit Brom bei Temperaturen zwischen -70°C und 150°C, insbesondere zwischen -20°C und 50°C in einem inerten Lösungsmittel wird 5-Brom-3-fluor-2-hydroxypyridin (III) erhalten, welches durch Behandlung mit einem Bromierungsmittel, wie Phosphortribromid, Phosphoroxytribromid oder Phosphorpentabromid, bei Temperaturen zwischen 50°C und 250°C, insbesondere zwischen 100°C und 170°C, in das 2,5-Dibrom-3-fluorpyridin (IV) überführt werden kann.

Im Schema 2 ist die nachfolgend beschriebene Umsetzung gezeigt: 2,5-Dibrom-3-fluorpyridin (IV) wird beispielsweise mittels Wasserstoffperoxid oder einer Persäure zum N-Oxid (V) oxidiert. Im Fall des Wasserstoffperoxids nimmt man ein organische Säure, beispielsweise Essigsäure, hinzu, um eine erfolgreiche Oxidation zu erzielen. Das so erzeugte N-Oxid kann isoliert werden.

Die Nitrierung von 2,5-Dibrom-3-fluorpyridin-1-oxid (V) mit einem Gemisch aus konzentriert Salpetersäure und Schwefelsäure oder Oleum (Nitriersäure) liefert 2,5-Dibrom-3-fluor-4-nitropyridin-1-oxid (VI). Durch Umsetzung mit einem Säurechlorid, beispielsweise Essigsäurechlorid, bei 50°C wird das 2,5-Dibrom-3-fluor-4-chlorpyridin-1-oxid (VII) erhalten, das mit Phosphortrichlorid zum 2,5-Dibrom-3-fluor-4-chlorpyridin (VIII) reduziert wird und anschließend in einer Halex-Reaktion mit Kaliumfluorid, beispielsweise in Sulfolan, zum 2,5-Dibrom-3,4-difluorpyridin (IX) umgesetzt wird.

Reduktion des 2,5-Dibrom-3-fluor-4-nitropyridin-1-oxids (VI) mittels beispielsweise Phosphortrichlorid ergibt 2,5-Dibrom-3-fluor-4-nitropyridin (X). Dessen Reduktion führt zum 2,5-Dibrom-3-fluor-4-aminopyridin (XI), welches, analog der Balz-Schiemann Reaktion, nach Diazotierung (XII) mit Tetrafluorboronsäure oder Hexafluorophosphorsäure verkocht werden kann und so 2,5-Dibrom-3,4-difluorpyridin (IX) liefert.

Eine weitere Methode zur Herstellung von 2,5-Dibrom-3,4-difluorpyridin (IX) besteht darin, 2,5-Dibrom-3-fluor-4-nitropyridin (X) im Sinne einer fluorierenden Denitrierung umzusetzen (J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1993) 921). Dazu wird kommerzielles Tetramethylammoniumfluorid über mehrere Tage bei ca. 130°C im Trockenschrank unter Vakuum getrocknet. Die Fluordenitrierung wird dann in einem geeigneten Solvens, z. B. DMSO, bei Temperaturen um 80°C (1–3 h) durchgeführt. So wird in einem Schritt aus dem 2,5-Dibrom-3-fluor-4-nitropyridin das gewünschte 2,5-Dibrom-3,4-difluorpyridin (IX) erhalten.

Der Austausch des Brom-Substituenten in 2-Position der Verbindung (IX) gegen eine Gruppierung der allgemeinen Formel $Z^1 = (-M^3)(-A^3)(-M^4)(-A^4)-R^2$ durch Umsetzung mit einer Metallverbindung von Z^1 , z. B. einer Lithium-, Natrium-, Kalium- oder Magnesiumverbindung, bei Temperaturen zwischen –40 und 100°C, insbesondere zwischen –10 und 70°C, in einem inertem Reaktionsmedium, z. B. Diethylether, Tetrahydrofuran, 1,4-Dioxan, Ethylenglykoldiethylether oder Diethylenglykoldiethylether, führt zu Verbindungen der Formel (XIII) (Schema 3).

Die Kreuzkupplung von Verbindung (IX) mit metallorganischen Derivaten von Z^1 , z. B. Grignard-, Lithium- und Zinkderivaten, sowie Boronsäuren von Z^1 unter Verwendung von Übergangsmetallkatalysatoren, z. B. [1,3-bis(diphenylphosphino)-propan]nickel(II)chlorid oder Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0), bei Temperaturen zwischen –40 und 200°C, insbesondere zwischen –10 und 100°C, in Reaktionsmedien, wie Benzol/Ethanol/Wasser für die Umsetzung mit Boronsäuren von Z^1 und z. B. Diethylether oder Tetrahydrofuran für die Umsetzung mit Grignard-, Lithium- und Zinkderivaten von Z^1 , liefert ebenfalls Verbindungen des Typs (XIII) (Schema 3).

Durch Kreuzkupplung von Verbindungen des Typs (XIII) mit metallorganischen Derivaten von Z^2 , z. B. Grignard-, Lithium- und Zinkderivaten, sowie Boronsäuren von Z^2 unter Verwendung von Übergangsmetallkatalysatoren, z. B. [1,3-bis(diphenylphosphino)-propan]nickel(II)chlorid oder Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0), bei Temperaturen zwischen –40 und 200°C, insbesondere zwischen –10 und 100°C, in Reaktionsmedium, wie Benzol/Ethanol/Wasser für die Umsetzung mit Boronsäuren von Z^2 und Diethylether oder Tetrahydrofuran für die Umsetzung mit Grignard-, Lithium- und Zinkderivaten von Z^2 , erhält man 3,4-Difluorpyridine (I).

3,4-Difluorpyridine des Typs (XIII) können durch Behandlung mit einem Lithiumalkyl, wie n-Butyllithium, tert-Butyllithium oder Methylolithium, bei Temperaturen zwischen –100 und 50°C, insbesondere zwischen –80 und 10°C, in einem inertem Reaktionsmedium, z. B. Diethylether, Tetrahydrofuran oder Ethylenglykoldimethylether, in 3,4-Difluor-5-lithiumpyridine der Formel (XIV) überführt werden. 5-Lithiumpyridine der allgemeinen Formel (XIV) sind der Umsetzung mit elektrophilen Verbindungen zugänglich, wodurch entweder direkt oder über weitere Zwischenstufen (Verbindungen (XV), (XVI), (XVII), (XVIII) und (XIX)) 3,4-Difluorpyridine der Formel (I) erhalten werden können.

So führen 3,4-Difluor-5-lithiumpyridine (XIV) nach der Behandlung mit Kohlendioxid bei Temperaturen zwischen –100 und 50°C, insbesondere zwischen –80 und 10°C, in einem inertem Reaktionsmedium, z. B. Diethylether, Tetrahydrofuran oder Ethylenglykoldiethylether, zu 3,4-Difluor-5-pyridincarbonsäuren der allgemeinen Formel (XV). Die Spezies (XV) können nach an sich literaturbekannten Methoden (siehe z. B. Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart), entweder direkt durch Veresterung mit Alkoholen von Z^3 unter Zuhilfenahme geeigneter Kondensationsmittel, z. B. Carbodiimiden, zu 3,4-Difluorpyridinen (I) oder nach Reduktion zu 3,4-Difluor-5-hydroxymethylpyridinen (XVI) mit geeigneten Reduktionsmitteln, z. B. komplexen Hydriden, durch Veresterung mit Carbonsäuren bzw. Carbonsäurehalogeniden von Z^3 oder durch Veretherung mit Alkoholen bzw. Halogeniden von Z^3 zu Verbindungen der Formel (I) umgesetzt werden (Schema 4).

Die Reaktion von Verbindungen des Typs (XIV) mit Nitrilen, Carbonsäurehalogeniden und Formylmethylderivaten von Z^3 bei Temperaturen zwischen –100 und 50°C, insbesondere zwischen –80 und 10°C, in einem inertem Reaktionsmedium, z. B. Diethylether, Tetrahydrofuran oder Ethylenglykoldiethylether, führt direkt zu 3,4-Difluorpyridinen der Formel (I). Olefinische 3,4-Difluorpyridine (I) lassen sich durch Hydrierung der olefinischen Doppelbindung nach an sich literaturbekannten Methoden (siehe z. B. Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart) in gesättigte Spezies (I) umwandeln (Schema 4).

Durch Reaktion von 3,4-Difluor-5-lithiumpyridinen (XIV) mit Amiensäureamiden bei Temperaturen zwischen –100 und 50°C, insbesondere zwischen –80 und 10°C, in einem inertem Reaktionsmedium, z. B. Diethylether, Tetrahydrofuran oder Ethylenglykoldiethylether wird 3,4-Difluor-5-formylpyridin (XVII) erhalten, welches nach der sauer katalysierten Acetalisierung mit 2-Z⁴-1,3-Propandionen nach an sich literaturbekannten Methoden (siehe z. B. Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart) 3,4-Difluorpyridin des Typs (I) liefern (Schema 5).

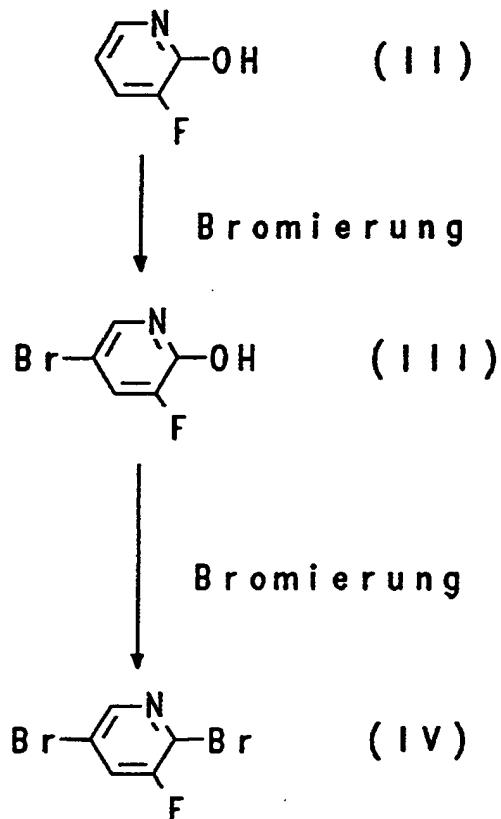
Bei der sukzessiven Behandlung der 3,4-Difluor-lithiumpyridine (XIII) mit Borsäuretrialkylestern bei Temperaturen zwischen -100 und 50°C, insbesondere zwischen -80 und 10°C, und wäßriger Säure bei Temperaturen zwischen -10 und 50°C, insbesondere zwischen 10 und 30°C, in einem inerten Reaktionsmedium, z. B. Diethylether, Tetrahydrofuran oder Ethylenglykoldi thylether, werden 3,4-Difluor-5-pyridinboronsäuren der Formel (XVIII) erhalten.

Die Boronsäuren (XVIII) können Kupplungsreaktionen mit Halogeniden von Z³ unter Verwendung eines Übergangsmetallkatalysators, z. B. Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium(0), bei Temperaturen zwischen 30 und 200°C, insbesondere zwischen 50 und 100°C, in Reaktionsmedium wie Benzol/Ethanol/Wasser zur Herstellung von Verbindungen des Typs (I) unterworfen werden (Schema 6).

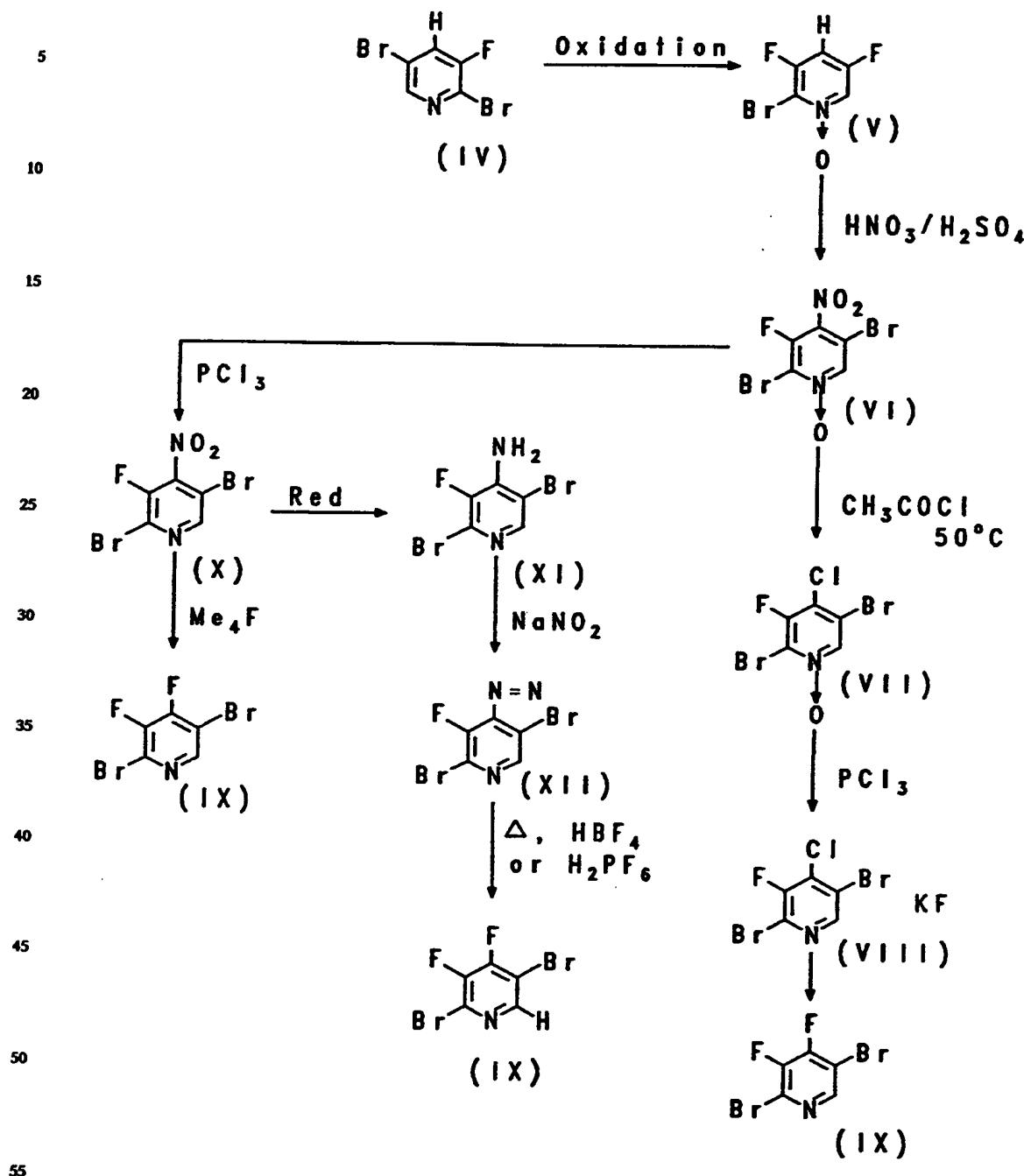
3,4-Difluorpyridine (I) werden aus den Boronsäuren (XVIII) des weiteren durch deren Veresterung mit 2-Z⁴-1,3-Propandiolen nach an sich literaturbekannten Methoden (siehe z. B. Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart) erhalten.

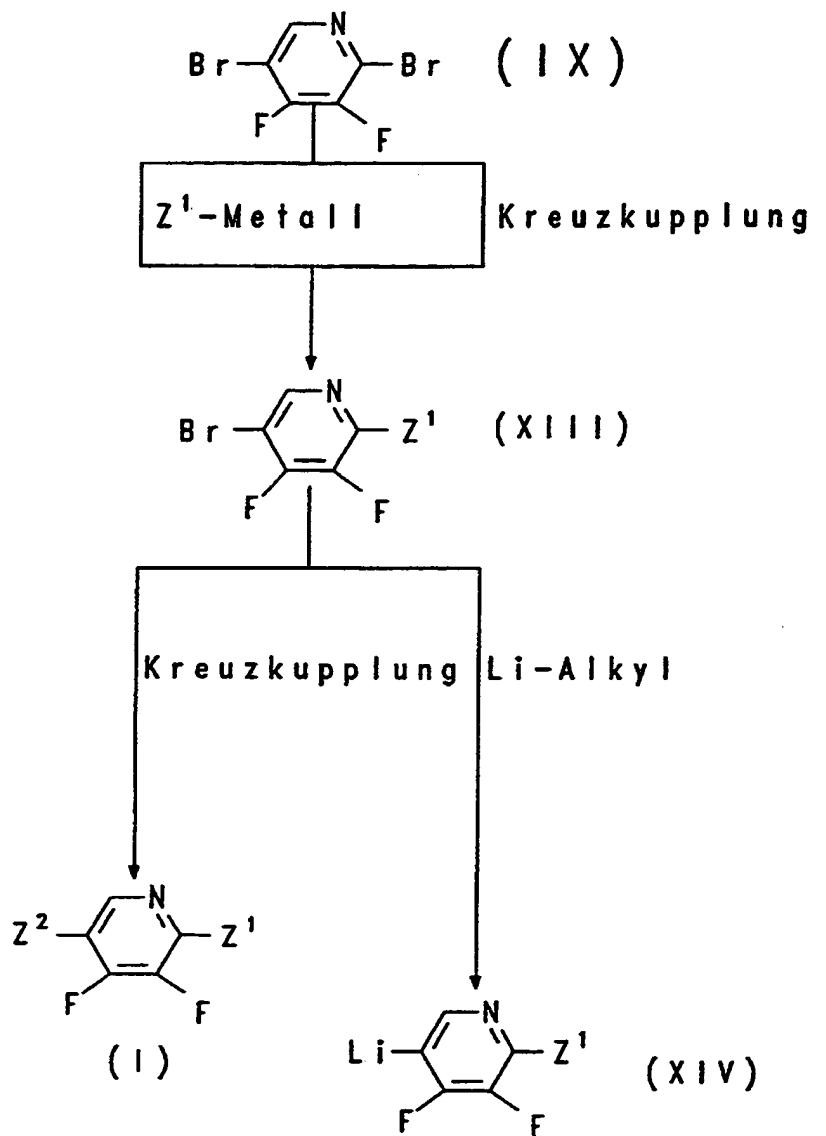
Die Oxidation der Boronsäuren (XVIII) mit Peroxiden, z. B. Wasserstoffperoxid, bei Temperaturen zwischen 10 und 100°C, insbesondere zwischen 30 und 70°C, in Reaktionsmedien, wie Diethylether oder Tetrahydrofuran, führt zu den 3-Fluor-5-hydroxypyridinen (XIX), welche sich nach an sich literaturbekannten Methoden (siehe z. B. Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart) durch Veresterung mit Carbonsäuren bzw. Carbonsäurehalogeniden von Z³ oder durch Veretherung mit Alkoholen bzw. Halogeniden von Z³ in 3,4-Difluorpyridine der allgemeinen Formel (I) überführen lassen (Schema 6).

Schema 1



Schema 2

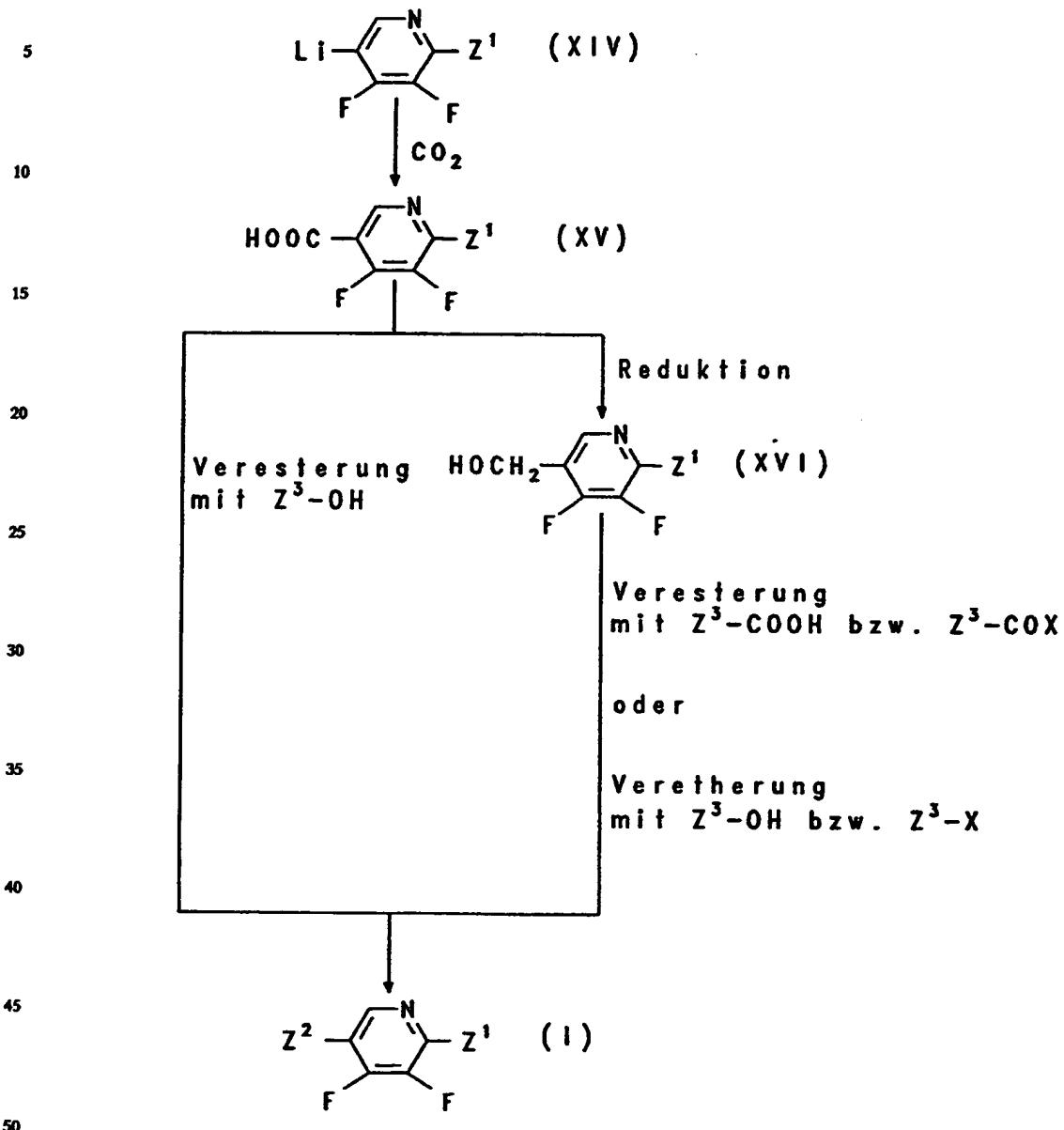




$$Z^1 = (-M^3)_0(-A^3)_0(-M^4)_0(-A^4)_r - R^2$$

$$Z^2 = R^1(-A^1)_k(-M^1)_l(-A^2)_m(-M^2)_n -$$

Schema 4

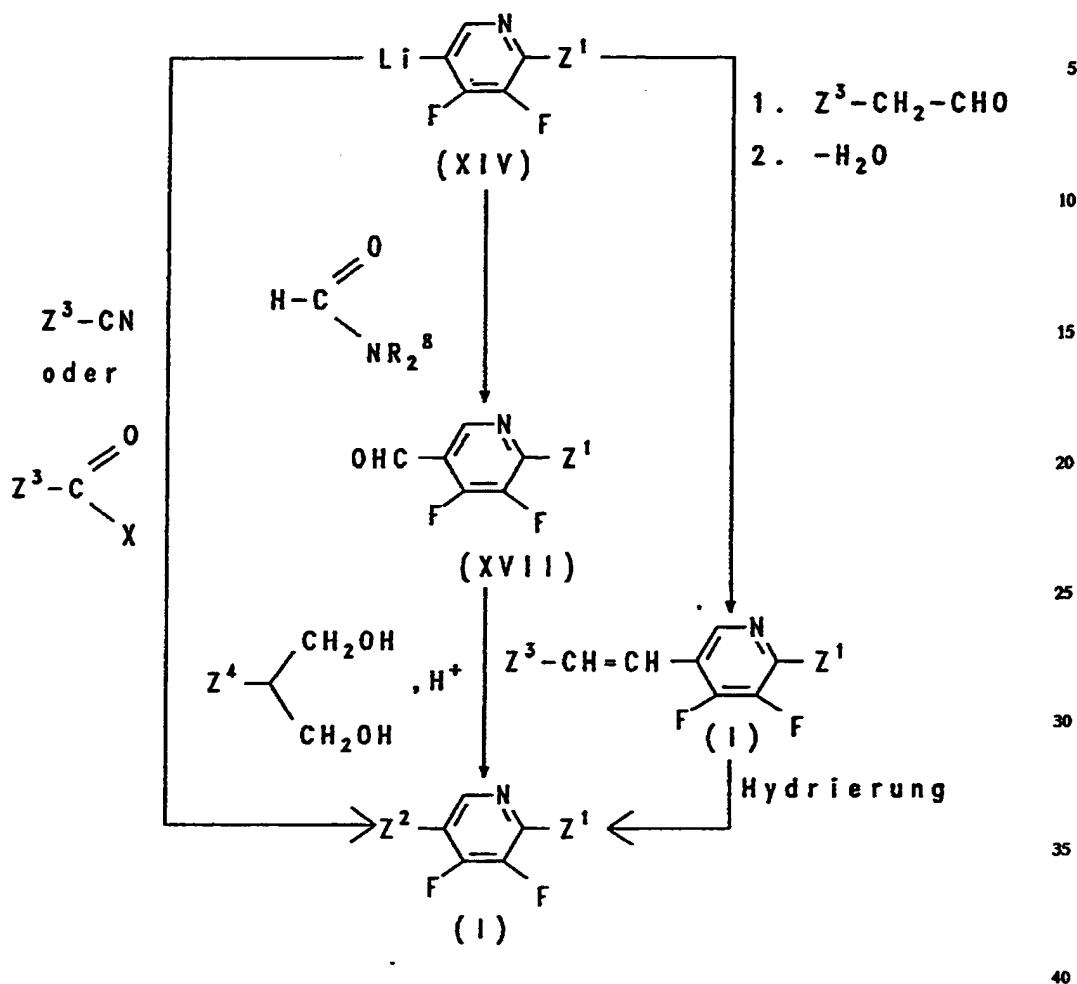


z^1, z^2 siehe Schema 2

$$Z^3 = R^1(-A^1)_k(-M^1)_l(-A^2)_m -$$

X = Cl, Br, I

Schema 5

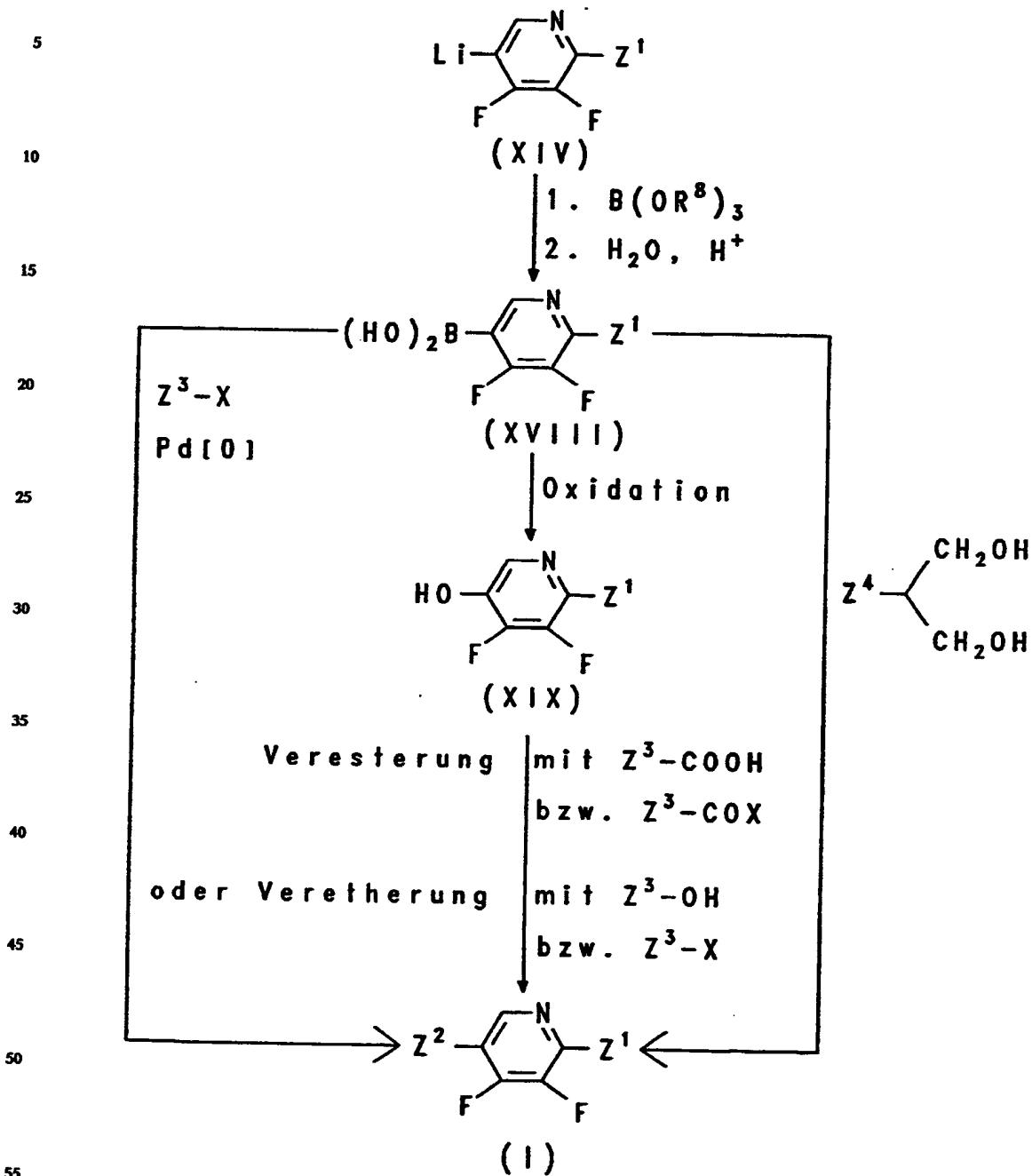


Z¹, Z², Z³, X siehe Schema 2 und 3.

Z⁴ = R¹(-A¹)_k(-M¹)_l

R⁸ = geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 10 C-Atomen

Schema 6



$Z^1, Z^2, Z^3, Z^4, R^8, X$ siehe Schemata 2, 3 und 4.

Die Synthese des Restes R^1 ($(-M^1)_a(-A^1)_b(-M^2)_c(-A^2)_d(-M^3)_e$ bzw. $(-M^4)_f(-A^3)_g(-M^5)_h(-A^4)_i(-M^6)_j R^2$) erfolgt nach an sich bekannten, dem Fachmann geläufigen Methoden. Die Herstellung erfolgt dabei unter Reaktionsbedingungen, die für die genannten Umsetzungen bekannt und geeignet sind. Dabei kann man auch von an sich bekannten, hier nicht näher erwähnten Varianten Gebrauch machen.

Beispielsweise sei verwiesen auf DE-A 23 44 732, 24 50 088, 24 29 093, 25 02 94, 26 36 684, 27 01 591 und 27 52 975 für Verbindungen mit 1,4-Cyclohexylen und 1,4-Phenylengruppen; DE-A 26 41 724 für Verbindungen

mit Pyrimidin-2,5-diyl-Gruppen; DE-A 40 26 223 und EP-A 03 91 203 für Verbindung n mit Pyridin-2,5-diyl-Gruppen; DE-A 32 31 462 für Verbindungen mit Pyridazin-3,6-diyl-Gruppen; EP-A 309 514 für Verbindungen mit (1,3,4)-Thiadiazol-2,5-diyl-Gruppen; WO-A 92/16500 für Naphthalin-2,6-diyl-Gruppen; DE-A 37 10 890 für Bicyclo[2.2.2]octan-1,4-diyl-Gruppen; K. Seto et al, J. Chem. Soc., Chem. Comm. (1988), 56 für Dioxoborinan-2,5-diyl-Gruppen.

Di Herstellung disubstituierter Pyridine, disubstituiert r Pyrazine, disubstituierter Pyramidine und disubstituierter Pyridazine findet sich beispi lsweise auch in den entsprechenden Bänden der S rie "The Chemistry of Heterocyclic Compounds" von A. Weissberger und E. C. Taylor (Herausgeber).

Dioxanderivate werden zweckmäßig durch Reaktion eines entsprechenden Aldehyds (oder eines seiner reaktionsfähigen Derivate) mit einem entsprechenden 1,3-Diol (oder einem seiner reaktionsfähigen Derivate) hergestellt, vorzugsweise in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels, wie Benzol oder Toluol, und/oder eines Katalysators, z. B. einer starken Säure, wie Schwefelsäure, Benzol- oder p-Toluolsulfonsäure, bei Temperaturen zwischen etwa 20°C und etwa 150°C, vorzugsweise zwischen 80°C und 120°C. Als reaktionsfähige Derivate der Ausgangsstoffe eignen sich in erster Linie Acetale.

Die genannten Aldehyde und 1,3-Diole sowie ihre reaktionsfähigen Derivate sind zum Teil bekannt, zum Teil können sie ohne Schwierigkeiten nach Standardverfahren der Organischen Chemie aus literaturbekannten Verbindungen hergestellt werden. Beispielsweise sind die Aldehyde durch Oxydation entsprechender Alkohole oder durch Reduktion von Nitrilen oder entsprechender Carbonsäuren oder ihre Derivate, die Diole durch Reduktion entsprechender Diester erhältlich.

Verbindungen, worin ein aromatischer Ring durch mindestens ein F-Atom substituiert ist, können auch aus den entsprechenden Diazoniumsalzen durch Austausch der Diazoniumgruppe gegen ein Fluoratom, z. B. nach den Methoden von Balz und Schiemann, erhalten werden.

Was die Verknüpfung der Ringsysteme miteinander angeht, sei beispielsweise verwiesen auf: N. Miyaura, T. Yanagai und A. Suzuki in Synth. Comm. 11 (1981), 513–519; DE-C-39 30 663; M. J. Sharp, W. Cheng, V. Snieckus in Tetrahedron Letters 28 (1987) 5093; G. W. Gray in J. Chem. Soc. Perkin Trans II 1989, 2041 und Mol. Cryst. Liq. Cryst. 172 (1989) 165, 204 (1991) 43 und 91; EP-A 0 449 015; WO-A 89/12039; WO-A 89/03821; EP-A 0 354 434 für die direkte Verknüpfung von Aromaten und Heteroaromaten; DE-A 32 01 721 für Verbindungen mit $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ -Brückengliedern und Koji Seto et al. in Liquid Crystals 8 (1990) 861–870 für Verbindungen mit $-\text{C}=\text{C}-$ -Brückengliedern.

Ester der Formel (I) können auch durch Veresterung entsprechender Carbonsäuren (oder ihrer reaktionsfähigen Derivate) mit Alkoholen bzw. Phenolen (oder ihren reaktionsfähigen Derivate) oder nach der DCC-Methode (DCC = Dicyclohexylcarbodiimid) erhalten werden.

Die entsprechenden Carbonsäuren und Alkohole bzw. Phenole sind bekannt und können in Analogie zu bekannten Verfahren hergestellt werden.

Als reaktionsfähige Derivate der genannten Carbonsäuren eignen sich insbesondere die Säurehalogenide, vor allem die Chloride und Bromide, ferner die Anhydride, z. B. auch gemischte Anhydride, Azide oder Ester, insbesondere Alkylester mit 1–4 C-Atomen in der Alkylgruppe.

Als reaktionsfähige Derivate der genannten Alkohole bzw. Phenole kommen insbesondere die entsprechenden Metallalkoholate bzw. Phenolate, vorzugsweise eines Alkalimetalls, wie Natrium oder Kalium, in Betracht.

Die Veresterung wird vorteilhaft in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels durchgeführt. Gut geeignet sind insbesondere Ether, wie Diethylether, Di-n-butylether, THF, Dioxan oder Anisol, Ketone, wie Aceton, Butanon oder Cyclohexanon, Amide, wie DMF oder Phosphorsäurehexamethyltriamid, Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol oder Xylool, Halogenkohlenwasserstoffe, wie Tetrachlorkohlenstoff, Dichlormethan oder Tetrachlorethylen und Sulfoxide, wie Dimethylsulfoxid oder Sulfolan.

Ether der Formel (I) sind durch Veretherung entsprechender Hydroxyverbindungen, vorzugsweise entsprechender Phenole, erhältlich, wobei die Hydroxyverbindung zweckmäßig zunächst in ein entsprechendes Metallderivat, z. B. durch Behandeln mit NaH, NaNH₂, NaOH, KOH, Na₂CO₃ oder K₂CO₃ in das entsprechende Alkalimetallalkoholat oder Alkalimetallphenolat überführt wird. Dieses kann dann mit dem entsprechenden Alkylhalogenid, Sulfonat oder Dialkylsulfat umgesetzt werden, zweckmäßig in einem inerten Lösungsmittel, wie Aceton, 1,2-Dimethoxyethan, DMF oder Dimethylsulfoxid, oder auch mit einem Überschuß an wäßriger oder wäßrig-alkoholischer NaOH oder KOH bei Temperaturen zwischen etwa 20° und 100°C.

Was die Synthese spezieller Reste R⁴ angeht, sei zusätzlich beispielsweise verwiesen auf EP-A 0 355 008 für Verbindungen mit siliziumhaltigen Seitenketten und EP-A 0 292 954 und EP-A 0 398 155 für Verbindungen mit Cyclopropylgruppen in der Seitenkette.

Mit der Bereitstellung von Verbindungen der Formel (I) wird ganz allgemein die Palette der flüssigkristallinen Substanzen, die sich unter verschiedenen anwendungstechnischen Gesichtspunkten zur Herstellung flüssigkristalliner Gemische eignen, erheblich verbreitet.

In diesem Zusammenhang besitzen die Verbindungen der Formel (I) einen breiten Anwendungsbereich. In Abhängigkeit von der Auswahl der Substituenten können sie als Basismaterialien dienen, aus denen flüssigkristalline Phasen zum überwiegenden Teil zusammengesetzt sind; es können aber auch Verbindungen der Formel (I) flüssigkristallinen Basismaterialien aus anderen Verbindungsklassen zugesetzt werden, um beispielsweise die dielektrische und/oder optische Anisotropie eines solchen Dielektrikums zu beeinflussen und/oder um dessen Schwellenspannung und/oder dessen Viskosität zu optimieren.

Gegenstand d r Erfindung ist auch di V rwendung von Verbindungen der Formel (I) in Flüssigkristallmischungen, vorzugsweise ferroel ktrischen und n matischen, insbesondere ferroelektrisch n.

Weiterhin Gegenstand der Erfindung sind Flüssigkristallmischungen, vorzugsw ise ferroelektrische und nematische, insbesondere ferroelektrische, enthaltend ine oder mehrere V rbindungen der Form I(I).

Die erfundungsgemäßen Flüssigkristallmischungen enthalten im allgemein n 2 bis 35, vorzugsweise 2 bis 25,

besonders bevorzugt 2 bis 20 Komponenten n.

Sie enthalten im allgemeinen 0,01 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 60 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 30 Gew.-%, an einer oder mehreren, vorzugsweise 1 bis 10, besonders bevorzugt 1 bis 5, ganz besonders bevorzugt 1 bis 3, der erfundungsgemäßen Verbindungen der Formel (I).

5 Weitere Komponenten von Flüssigkristallmischungen, die erfundungsgemäß Verbindungen der Formel (I) enthalten, werden vorzugsweise ausgewählt aus den bekannten Verbindungen mit smektischen und/oder nematischen und/oder cholesterischen Phasen. Dazu gehören z. B.

- 10 — Derivate des Phenylpyrimidins, wie beispielsweise in WO 86/06401, US-A 4 874 542 beschrieben,
- metasubstituierte Sechsringaromaten, wie beispielsweise in der EP-A 0 578 054 beschrieben,
- Siliziumverbindungen, wie beispielsweise in EP-A 0 355 008 beschrieben,
- mesogene Verbindungen mit nur einer Seitenkette, wie in EP-A 0 541 081 beschrieben,
- Hydrochinonderivate, wie beispielsweise in EP-A 0 603 786 beschrieben,
- Pyridylpyrimidine, wie beispielsweise in WO 92/12974 beschrieben,
- 15 — Phenylbenzoate, wie beispielsweise bei P. Keller, Ferroelectrics 58 (1984); 3 und J. W. Goodby et al., Liquid Crystals and Ordered Fluids, Bd. 4, New York 1984 beschrieben und
- Thiadiazole, wie z. B. in EP-B 309 514 beschrieben.

Als chirale, nicht racemische Dotierstoffe kommen beispielsweise in Frage:

- 20 — optisch aktive Phenylbenzoate, wie beispielsweise bei P. Keller, Ferroelectrics 58 (1984), 3 und J. W. Goodby et al., Liquid Crystals and Ordered Fluids, Bd. 4, New York 1984 beschrieben,
- optisch aktive Oxiranether, wie beispielsweise in EP-A 0 263 437 und WO-A 93/13093 beschrieben,
- optisch aktive Oxiranester, wie beispielsweise in EP-A 0 292 954 beschrieben,
- 25 — optisch aktive Dioxolanether, wie beispielsweise in EP-A 0 351 746 beschrieben,
- optisch aktive Dioxolanester, wie beispielsweise in EP-A 0 361 272 beschrieben, und
- optisch aktive Tetrahydrofuran-2-carbonsäureester, wie beispielsweise in EP-A 0 355 561 beschrieben.

Die Mischungen wiederum können Anwendung finden in elektrooptischen oder vollständig optischen Elementen, z. B. Anzeigeelementen, Schaltelementen, Lichtmodulatoren, Elementen zur Bildbearbeitung und/oder Signalverarbeitung oder allgemein im Bereich der nichtlinearen Optik.

Flüssigkristalline Mischungen, die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) enthalten, sind besonders für die Verwendung in elektrooptischen Schalt- und Anzeigevorrichtungen (Displays) geeignet. Diese Displays sind üblicherweise so aufgebaut, daß eine Flüssigkristallschicht beiderseitig von Schichten eingeschlossen ist, die üblicherweise, in dieser Reihenfolge ausgehend von der LC-Schicht, mindestens eine Orientierungsschicht, Elektroden und eine Begrenzungsscheibe (z. B. aus Glas) sind. Darüberhinaus enthalten sie gegebenenfalls Abstandshalter, Kleberahmen, Polarisatoren sowie für Farbdisplays dünne Farbfilterschichten. Weitere mögliche Komponenten sind Antireflex-, Passivierungs-, Ausgleichs- und Sperrscheiben sowie elektrisch-nichtlineare Elemente, wie Dünnschichttransistoren (TFT) und Metall-Isolator-Metall-(MIM)-Elemente. Im Detail ist der Aufbau von Flüssigkristalldisplays bereits in einschlägigen Monographien beschrieben (siehe z. B. E. Kaneko, "Liquid Crystal TV Displays: Principles and Applications of Liquid Crystal Displays", KTK Scientific Publishers 1987).

Ferner sind die Mischungen für Feldbehandlung, d. h. zum Betrieb in der Quasi-Bookshelf-Geometrie (QBG), (siehe z. B. H. Rieger et al., SID 91 Digest (Anaheim) 1991, 396), geeignet.

45 Ebenso sind die erfundungsgemäßen Mischungen geeignet für die Verwendung in ferroelektrischen Flüssigkristallanzeigen, die auf Nutzung des DHF-Effekts oder des PSFLCD-Effekts (Pitch Stabilized Ferroelectric Liquid Crystal Display, auch SBF = Short Pitch Bistable Ferroelectric Effect genannt) beruhen.

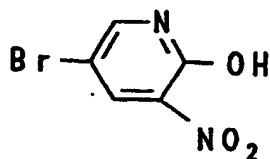
Daneben können die Verbindungen der Formel (I) auch als Komponenten von antiferroelektrischen Flüssigkristallmischungen Verwendung finden.

50 Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert, ohne sie dadurch beschränken zu wollen:

Beispiel 1

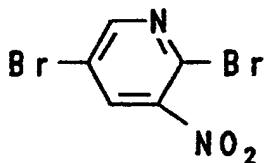
3,4-Difluor-5-octyl-2-(4-octyloxyphenyl)pyridin

Zu 100 g (574,7 mmol) 2-Amino-5-brompyridin in 300 ml konzentrierter Schwefelsäure ($d = 1,84 \text{ g/cm}^3$) werden bei 60°C 34,5 ml (821,6 mmol) rauchende Salpetersäure ($d = 1,5 \text{ g/cm}^3$) getropft und anschließend 2 h bei 60°C gerührt. Das Reaktionsgemisch wird auf Eiswasser gegossen, der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Es werden 88,16 g 5-Brom-2-hydroxy-3-nitropyridin erhalten.



77,11 g (354,4 mmol) 5-Brom-2-hydroxy-3-nitropyridin werden zusammen mit 101,61 g (354,4 mmol) Phosphoroxytribromid und 33,7 ml (354,4 mmol) Phosphortribromid für 3 h auf 120°C erhitzt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch in kleinen Portionen vorsichtig auf Eiswasser gegossen, 1 h gerührt und dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird zweimal mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und vom Lösungsmittel befreit. Nach chromatographischer Reinigung (Kieselgel/Dichlormethan) werden 43,05 g 2,5-Dibrom-3-nitropyridin erhalten.

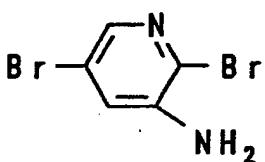
5



10

43,00 g (152,52 mmol) 2,5-Dibrom-3-nitropyridin werden unter Verwendung von 1,5 Pd (10%) auf Aktivkohle in 450 ml Methanol bis zum Verbrauch der berechneten Menge Wasserstoff hydriert, vom Katalysator abfiltriert und vom Lösungsmittel befreit. Es werden 37,56 g 3-Amino-2,5-dibromopyridin erhalten.

15



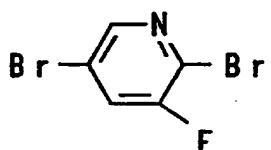
20

25

37,00 g (146,87 mmol) 3-Amino-2,5-dibromopyridin werden in 50 ml wässriger HBF₄ (35%ig) bei -10°C mit 11,10 g (160,87 mmol) Natriumnitrit in 20 ml Wasser diazotiert. Nach halbstündigem Nachröhren bei -10°C wird das Reaktionsgemisch 30 min auf 50°C erhitzt, auf Eiswasser gegossen, mit Natriumhydrogencarbonat neutralisiert und dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird zweimal mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und vom Lösungsmittel befreit. Nach chromatographischer Reinigung (Kieselgel/Dichlormethan) werden 11,10 g 2,5-Dibrom-3-fluorpyridin erhalten.

30

35

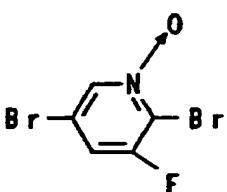


40

2,5-Dibrom-3-Fluorpyridin (18,0 g, 66 mmol) werden in 200 ml abs. CH₂Cl₂ gelöst und auf 0°C gekühlt. Zu dieser Lösung wird bei 0°C innerhalb von ca. 10 min eine Lösung aus 18,0 g 3-Chlorperbenzoësäure in 150 ml CH₂Cl₂ getropft.

45

Nach ca. 45 min wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und 6 h bei Raumtemperatur geführt. Die Reaktionslösung wird eingeengt und durch Säulenchromatographie gereinigt.



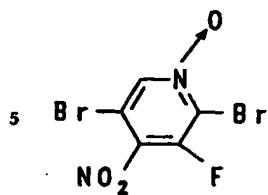
50

55

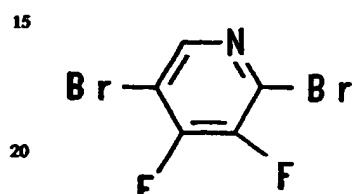
16,0 g (62,4 mmol) 2,5-Dibrom-3-fluorpyridin-1-oxid werden vorgelegt und unter gutem Rühren und Kühlen gibt man die vorher auf mindestens 10°C gekühlte Nitriersäure (Herstellung: 32 ml Salpetersäure (100%ig) vorlegen und unter Kühlen mit Eiswasser und Rühren 40 ml Oleum (20%ig) langsam hinzufügen) hinzu, wobei man die Temperatur auf 5 bis 10°C hält. Anschließend wird 3 h bei Raumtemperatur nachgerührt. Zur Aufarbeitung wird das Reaktionsgemisch vorsichtig auf 500 ml Eiswasser gegossen und gut durchgerührt. Das feste Produkt wird abgesaugt, gründlich mit Wasser gewaschen und umkristallisiert.

60

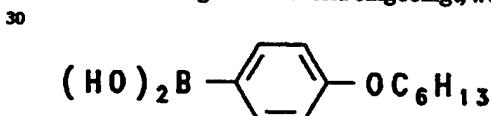
65



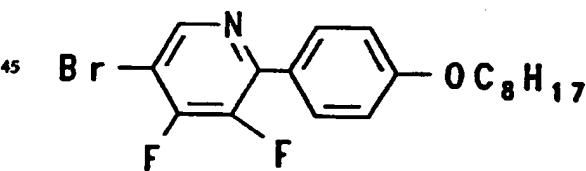
10 Das so gewonnene 2,5-Dibrom-3-fluor-4-nitropyridin-1-oxid wird mit Phosphortrichlorid zu 2,5-Dibrom-3-fluor-4-nitropyridin reduziert, dann in DMSO gelöst und mit Tetramethylammoniumfluorid 1–3 Stunden bei 80°C umgesetzt. Dabei wird in guter Ausbeute 2,5-Dibrom-3,4-Difluorpyridin erhalten.



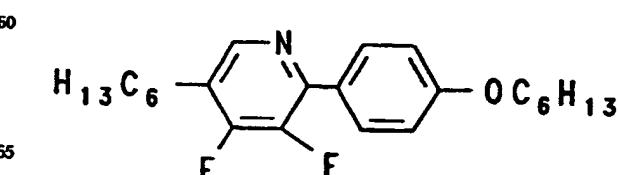
25 Aus 2,40 g (99,0 mmol) Magnesium und 23,03 g (89,6 mmol) 4-Hexyloxybrombenzol in 250 ml Tetrahydrofuran wird in 3 h bei 60°C die Grignardverbindung hergestellt, welche zu einer auf –70°C abgekühlten Lösung von 10,28 g (99,00 mmol) Trimethylborat in 100 ml Tetrahydrofuran getropft und über Nacht gerührt wird. Anschließend werden 130 ml 10gew.-%ige Salzsäure zugetropft und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Es wird zwischen Natriumchloridlösung und Ether verteilt, die organische Phase mit Natriumchloridlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingeeigt, wonach 21,26 g 4-Hexyloxybenzolboronsäure erhalten werden.



35 13,64 g (50,00 mmol) 2,5-Dibrom-3,4-difluorpyridin, 11,1 g (50,00 mmol) 4-Hexyloxybenzolboronsäure, 0,58 g (0,50 mmol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) und 10,60 g (100 mmol) Natriumcarbonat werden in 375 ml Toluol, 250 ml Ethanol und 125 ml Wasser 3 h auf 80°C erhitzt. Anschließend wird zwischen wäßriger Natriumchloridlösung und Ether verteilt, die organische Phase mit wäßriger Natriumchloridlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, eingeengt und chromatographisch (Kieselgel/Hexan: Essigester = 9 : 1) gereinigt. Es werden 12,1 g 5-Brom-3,4-difluor-2-(4-hexyloxyphenyl)pyridin erhalten.



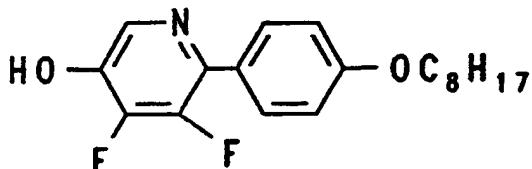
50 Aus 0,30 g (12,30 mmol) Magnesium und 1,84 g (11,84 mmol) Hexylbromid in 10 ml Tetrahydrofuran wird in 2 h bei 50°C die Lösung der Grignardverbindung hergestellt, welche zu einer auf –10°C abgekühlten Lösung von 2,23 g (5,59 mmol) 5-Brom-3,4-difluor-2-(4-hexyloxyphenyl)pyridin und 0,03 g (0,06 mmol) [1,3-Bis(diphenylphosphino)-propan]nickel(II)chlorid 60 ml Tetrahydrofuran getropft und 3 h bei –10°C gerührt wird. Anschließend wird zwischen Ether und wäßriger Ammoniumchloridlösung verteilt, die organische Phase zweimal mit wäßriger Natriumchloridlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und zur Trockene eingedampft. Nach chromatographischer Reinigung (Kieselgel/Dichlormethan: Hexan 7 : 3) werden 1,75 g 3,4-Difluor-5-hexyl-2-(4-hexyloxyphenyl)pyridin erhalten.



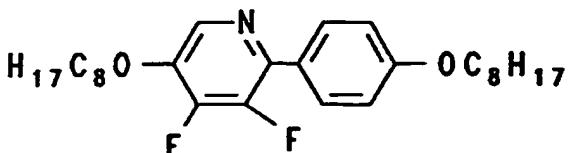
Beispiel 2

3,4-Difluor-5-octyloxy-2-(4-octyloxyphenyl)pyridin

Zu einer auf -70°C abgekühlten Lösung von 7,96 g (20,00 mmol) 5-Brom-3,4-difluor-2-(4-octyloxyphenyl)pyridin in 400 ml Tetrahydrofuran werden 15 ml (24,00 mmol) 1,6 molare n-Butyllithiumlösung in Hexan getropft und 15 min bei -70°C gerührt. Anschließend werden 4,2 g (40,00 mmol) Trimethylborat zugetropft, 1,5 h bei -70°C gerührt, auf Raumtemperatur erwärmt, 500 ml Ammoniumchloridlösung und 500 ml Ether zugegeben, die organische Phase abgetrennt und zweimal mit wässriger Natriumchloridlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingeengt. Die so erhaltene 3,4-Difluor-2-(4-octyloxyphenyl)pyridin-5-boronsäure wird in 100 ml Tetrahydrofuran mit 30 ml 17,5gew.-%iger wässriger Wasserstoffperoxidlösung 2 h unter Rückfluß erhitzt, anschließend auf 0°C abgekühlt und tropfenweise mit 200 ml wässriger Natriumsulfatlösung versetzt. Die organische Phase wird abgetrennt, zweimal mit wässriger Natriumchloridlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und zur Trockene eingeengt. Nach Umkristallisation aus 1,2-Dichlorethan werden 5,5 g 3,4-Difluor-5-hydroxy-2-(4-octyloxyphenyl)pyridin erhalten.



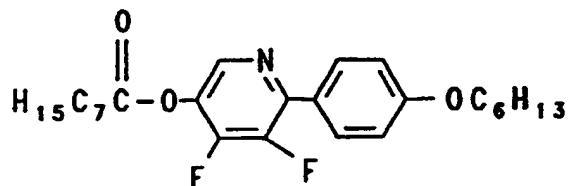
Zu 3,00 g (11,5 mmol) Triphenylphosphin in 50 ml Tetrahydrofuran werden bei 0°C 2,00 g (11,5 mmol) Azodicarbonyldiethylester getropft und 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden 2,58 g (7,7 mmol) 3,4-Difluor-5-hydroxy-2-(4-octyloxyphenyl)pyridin und 1,00 g (7,7 mmol) 1-Octanol zugegeben. Nach einer Reaktionszeit von 18 h bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand chromatographisch (Kieselgel/Hexan: Ethylacetat 19 : 1) gereinigt. Nach Umkristallisation aus Acetonitril werden 1,2 g 3,4-Difluor-5-octyloxy-2-(4-octyloxyphenyl)pyridin erhalten.



Beispiel 3

Octansäure-[3,4-difluor-2-(4-octyloxyphenyl)]pyridin-5-yl-ester

Zu 1,44 g (4,7 mmol) 3,4-Difluor-5-hydroxy-2-(4-hexyloxyphenyl)pyridin in 20 ml Pyridin werden bei 0°C 1,2 ml (7,1 mmol) Octansäurechlorid zugetropft und 3 h bei 0°C gerührt. Anschließend wird auf Eisswasser gegossen, abfiltriert und der Rückstand chromatographisch (Kieselgel/Hexan: Ethylacetat 9 : 1) und durch Umkristallisation aus Acetonitril gereinigt. Es werden 1,4 g Octansäure-[3,4-difluor-2-(4-hexyloxyphenyl)]pyridin-5-yl-ester erhalten.



Analog den Beispielen 2 und 3 lassen sich die folgenden Verbindungen herstellen:

Beispiel 4:

5-Hexyloxy-3,4-difluor-2-(4-octyloxyphenyl)-pyridin

Beispiel 5:

5-Octyloxy-3,4-difluor-2-(4-heptylphenyl)-pyridin

Beispiel 6:

5-Octyloxy-3,4-difluor-2-(4-(6-cyclopropylhexyloxy)-phenyl)-pyridin

Beispiel 7:

5-Octyloxy-3,4-difluor-2-(4-(9-cyclopropylnonyl)-phenyl)-pyridin

- Beispiel 8:
5-Octyloxy-3,4-difluor-2-(4-(perfluor-1H,1H-heptyloxy)-phenyl)-pyridin
- Beispiel 9:
5-Octyloxy-3,4-difluor-2-(4-(5-oxa-nonyloxy)-phenyl)-pyridin
- 5 Beispiel 10:
5-Octyloxy-3,4-difluor-2-(4-(5-oxa-undecyl)-phenyl)-pyridin
- Beispiel 11:
5-Octyloxy-3,4-difluor-2-(4-(6-dimethylsila)decyloxy-phenyl)-pyridin
- Beispiel 12:
5-Octyloxy-3,4-difluor-2-(4-(9-dimethylsila)tetradecyl-phenyl)-pyridin
- Beispiel 13:
5-Octyloxy-3,4-difluor-2-(4-(1-hexansäureester)-phenyl)-pyridin
- Beispiel 14:
5-Heptyl-3,4-difluor-2-(4-octyloxy-phenyl)-pyridin
- 15 Beispiel 15:
5-Heptyl-3,4-difluor-2-(4-heptyl-phenyl)-pyridin
- Beispiel 16:
5-Heptyl-3,4-difluor-2-(4-(6-cyclopropylhexyloxy)-phenyl)-pyridin
- Beispiel 17:
5-Heptyl-3,4-difluor-2-(4-(9-cyclopropylnonyl)-phenyl)-pyridin
- Beispiel 18:
5-Heptyl-3,4-difluor-2-(4-(perfluor-1H,1H-heptyloxy)-phenyl)-pyridin
- Beispiel 19:
5-Heptyl-3,4-difluor-2-(4-(5-oxa-nonyloxy)-phenyl)-pyridin
- 25 Beispiel 20:
5-Heptyl-3,4-difluor-2-(4-(5-oxa-undecyl)-phenyl)-pyridin
- Beispiel 21:
5-Heptyl-3,4-difluor-2-(4-(6-dimethylsila)decyloxy-phenyl)-pyridin
- Beispiel 22:
5-Heptyl-3,4-difluor-2-(4-(9-dimethylsila)tetradecyl-phenyl)-pyridin
- 30 Beispiel 23:
5-Heptyl-3,4-difluor-2-(4-(1-hexansäureester)-phenyl)-pyridin
- Beispiel 24:
5-(6-Cyclopropylhexyloxy)-3,4-difluor-2-(4-octyloxy-phenyl)-pyridin
- 35 Beispiel 25:
5-(6-Cyclopropylhexyloxy)-3,4-difluor-2-(4-heptyl-phenyl)-pyridin
- Beispiel 26:
5-(6-Cyclopropylhexyloxy)-3,4-difluor-2-(4-(6-cyclopropylhexyloxy)-phenyl)-pyridin
- Beispiel 27:
5-(6-Cyclopropylhexyloxy)-3,4-difluor-2-(4-(9-cyclopropylnonyl)-phenyl)-pyridin
- 40 Beispiel 28:
5-(6-Cyclopropylhexyloxy)-3,4-difluor-2-(4-(perfluor-1H,1H-heptyloxy)-phenyl)-pyridin
- Beispiel 29:
5-(6-Cyclopropylhexyloxy)-3,4-difluor-2-(4-(5-oxa-nonyloxy)-phenyl)-pyridin
- 45 Beispiel 30:
5-(6-Cyclopropylhexyloxy)-3,4-difluor-2-(4-(5-oxa-undecyl)-phenyl)-pyridin
- Beispiel 31:
5-(6-Cyclopropylhexyloxy)-3,4-difluor-2-(4-(6-dimethylsila)decyloxy-phenyl)-pyridin
- 50 Beispiel 32:
5-(6-Cyclopropylhexyloxy)-3,4-difluor-2-(4-(9-dimethylsila)tetradecyloxy-phenyl)-pyridin
- Beispiel 33:
5-(6-Cyclopropylhexyloxy)-3,4-difluor-2-(4-(1-hexansäureester)-phenyl)-pyridin
- Beispiel 34:
5-(9-Cyclopropylnonyl)-3,4-difluor-2-(4-octyloxy-phenyl)-pyridin
- 55 Beispiel 35:
5-(9-Cyclopropylnonyl)-3,4-difluor-2-(4-heptyl-phenyl)-pyridin
- Beispiel 36:
5-(9-Cyclopropylnonyl)-3,4-difluor-2-(4-(6-cyclopropylhexyloxy)-phenyl)-pyridin
- Beispiel 37:
5-(9-Cyclopropylnonyl)-3,4-difluor-2-(4-(9-cyclopropylnonyl)-phenyl)-pyridin
- 60 Beispiel 38:
5-(9-Cyclopropylnonyl)-3,4-difluor-2-(4-(perfluor-1H,1H-heptyloxy)-phenyl)-pyridin
- Beispiel 39:
5-(9-Cyclopropylnonyl)-3,4-difluor-2-(4-(5-oxa-nonyloxy)-phenyl)-pyridin
- 65 Beispiel 40:
5-(9-Cyclopropylnonyl)-3,4-difluor-2-(4-(5-oxa-undecyl)-phenyl)-pyridin
- Beispiel 41:
5-(9-Cyclopropylnonyl)-3,4-difluor-2-(4-(6-dimethylsila)decyloxy-phenyl)-pyridin

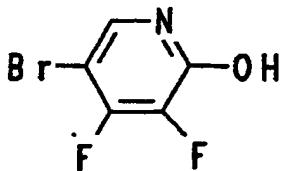
Beispiel 42:	
5-(9-Cyclopropylnonyl)-3,4-difluor-2-(4-(9-dimethylsila)tetradecyl-phenyl)-pyridin	
Beispiel 43:	
5-(9-Cyclopropylnonyl)-3,4-difluor-2-(4-(1-hexansäureester)-phenyl)-pyridin	5
Beispiel 44:	
5-(Perfluor-1H,1H-heptyloxy)-3,4-difluor-2-(4-octyloxy-phenyl)-pyridin	
Beispiel 45:	
5-(Perfluor-1H,1H-heptyloxy)-3,4-difluor-2-(4-h ptyl-ph nyl)-pyridin	
Beispiel 46:	
5-(Perfluor-1H,1H-heptyloxy)-3,4-difluor-2-(4-(6-cyclopropylhexyloxy)-phenyl)-pyridin	10
Beispiel 47:	
5-(Perfluor-1H,1H-heptyloxy)-3,4-difluor-2-(4-(9-cyclopropylnonyl)-phenyl)-pyridin	
Beispiel 48:	
5-(Perfluor-1H,1H-heptyloxy)-3,4-difluor-2-(4-(perfluor-1H,1H-heptyloxy)-phenyl)-pyridin	
Beispiel 49:	
5-(Perfluor-1H,1H-heptyloxy)-3,4-difluor-2-(4-(5-oxa-nonyloxy)-phenyl)-pyridin	15
Beispiel 50:	
5-(Perfluor-1H,1H-heptyloxy)-3,4-difluor-2-(4-(5-oxa-undecyl)-phenyl)-pyridin	
Beispiel 51:	
5-(Perfluor-1H,1H-heptyloxy)-3,4-difluor-2-(4-(6-dimethylsila)decyloxy-phenyl)-pyridin	20
Beispiel 52:	
5-(Perfluor-1H,1H-heptyloxy)-3,4-difluor-2-(4-(9-dimethylsila)tetradecyl-phenyl)-pyridin	
Beispiel 53:	
5-(Perfluor-1H,1H-heptyloxy)-3,4-difluor-2-(4-(1-hexansäureester)-phenyl)-pyridin	
Beispiel 54:	
5-(5-Oxa-nonyloxy)-3,4-difluor-2-(4-octyloxy-phenyl)-pyridin	25
Beispiel 55:	
5-(5-Oxa-nonyloxy)-3,4-difluor-2-(4-heptyl-phenyl)-pyridin	
Beispiel 56:	
5-(5-Oxa-nonyloxy)-3,4-difluor-2-(4-(6-cyclopropylhexyloxy)-phenyl)-pyridin	30
Beispiel 57:	
5-(5-Oxa-nonyloxy)-3,4-difluor-2-(4-(9-cyclopropylnonyl)-phenyl)-pyridin	
Beispiel 58:	
5-(5-Oxa-nonyloxy)-3,4-difluor-2-(4-(perfluor-1H,1H-heptyloxy)-phenyl)-pyridin	
Beispiel 59:	
5-(5-Oxa-nonyloxy)-3,4-difluor-2-(4-(5-oxa-nonyloxy)-phenyl)-pyridin	35
Beispiel 60:	
5-(5-Oxa-nonyloxy)-3,4-difluor-2-(4-(5-oxa-undecyl)-phenyl)-pyridin	
Beispiel 61:	
5-(5-Oxa-nonyloxy)-3,4-difluor-2-(4-(6-dimethylsila)decyloxy-phenyl)-pyridin	40
Beispiel 62:	
5-(5-Oxa-nonyloxy)-3,4-difluor-2-(4-(9-dimethylsila)tetradecyl-phenyl)-pyridin	
Beispiel 63:	
5-(5-Oxa-nonyloxy)-3,4-difluor-2-(4-(1-hexansäureester)-phenyl)-pyridin	
Beispiel 64:	
5-(5-Oxa-undecyl)-3,4-difluor-2-(4-octyloxy-phenyl)-pyridin	45
Beispiel 65:	
5-(5-Oxa-undecyl)-3,4-difluor-2-(4-heptyl-phenyl)-pyridin	
Beispiel 66:	
5-(5-Oxa-undecyl)-3,4-difluor-2-(4-(6-cyclopropylhexyloxy)-phenyl)-pyridin	50
Beispiel 67:	
5-(5-Oxa-undecyl)-3,4-difluor-2-(4-(9-cyclopropylnonyl)-phenyl)-pyridin	
Beispiel 68:	
5-(5-Oxa-undecyl)-3,4-difluor-2-(4-(perfluor-1H,1H-heptyloxy)-phenyl)-pyridin	
Beispiel 69:	
5-(5-Oxa-undecyl)-3,4-difluor-2-(4-(5-oxa-nonyloxy)-phenyl)-pyridin	55
Beispiel 70:	
5-(5-Oxa-undecyl)-3,4-difluor-2-(4-(5-oxa-undecyl)-phenyl)-pyridin	
Beispiel 71:	
5-(5-Oxa-undecyl)-3,4-difluor-2-(4-(6-dimethylsila)decyloxy-phenyl)-pyridin	60
Beispiel 72:	
5-(5-Oxa-undecyl)-3,4-difluor-2-(4-(9-dimethylsila)tetradecyl-phenyl)-pyridin	
Beispiel 73:	
5-(5-Oxa-undecyl)-3,4-difluor-2-(4-(1-hexansäureester)-ph nyl)-pyridin	
Beispiel 74:	
5-(6-Dimethylsila)decyloxy-3,4-difluor-2-(4-octyloxy-phenyl)-pyridin	65
Beispiel 75:	
5-(6-Dimethylsila)decyloxy-3,4-difluor-2-(4-heptyl-ph nyl)-pyridin	

- Beispiel 76:
5-(6-Dimethylsila)decyloxy-3,4-difluor-2-(4-(6-cyclopropylhexyloxy)-phenyl)-pyridin
Beispiel 77:
5-(6-Dimethylsila)decyloxy-3,4-difluor-2-(4-(9-cyclopropylnonyl)-phenyl)-pyridin
5 Beispiel 78:
5-(6-Dimethylsila)decyloxy-3,4-difluor-2-(4-(perfluor-1H,1H-heptyloxy)-phenyl)-pyridin
Beispiel 79:
5-(6-Dimethylsila)decyloxy-3,4-difluor-2-(4-(5-oxa-nonyloxy)-phenyl)-pyridin
Beispiel 80:
10 5-(6-Dimethylsila)decyloxy-3,4-difluor-2-(4-(5-oxa-undecyl)-phenyl)-pyridin
Beispiel 81:
5-(6-Dimethylsila)decyloxy-3,4-difluor-2-(4-(6-dimethylsila)decyloxy-phenyl)-pyridin
Beispiel 82:
5-(6-Dimethylsila)decyloxy-3,4-difluor-2-(4-(9-dimethylsila)tetradecyl-phenyl)-pyridin
15 Beispiel 83:
5-(6-Dimethylsila)decyloxy-3,4-difluor-2-(4-(1-hexansäureester)-phenyl)-pyridin
Beispiel 84:
5-(9-Dimethylsila)tetradecyl-3,4-difluor-2-(4-octyloxy-phenyl)-pyridin
Beispiel 85:
20 5-(9-Dimethylsila)tetradecyl-3,4-difluor-2-(4-heptyl-phenyl)-pyridin
Beispiel 86:
5-(9-Dimethylsila)tetradecyl-3,4-difluor-2-(4-(6-cyclopropylhexyloxy)-phenyl)-pyridin
Beispiel 87:
5-(9-Dimethylsila)tetradecyl-3,4-difluor-2-(4-(9-cyclopropylnonyl)-phenyl)-pyridin
25 Beispiel 88:
5-(9-Dimethylsila)tetradecyl-3,4-difluor-2-(4-(perfluor-1H,1H-heptyloxy)-phenyl)-pyridin
Beispiel 89:
5-(9-Dimethylsila)tetradecyl-3,4-difluor-2-(4-(5-oxa-nonyloxy)-phenyl)-pyridin
Beispiel 90:
30 5-(9-Dimethylsila)tetradecyl-3,4-difluor-2-(4-(5-oxa-undecyl)-phenyl)-pyridin
Beispiel 91:
5-(9-Dimethylsila)tetradecyl-3,4-difluor-2-(4-(6-dimethylsila)decyloxy-phenyl)-pyridin
Beispiel 92:
5-(9-Dimethylsila)tetradecyl-3,4-difluor-2-(4-(9-dimethylsila)tetradecyl-phenyl)-pyridin
35 Beispiel 93:
5-(9-Dimethylsila)tetradecyl-3,4-difluor-2-(4-(1-hexansäureester)-phenyl)-pyridin
Beispiel 94:
5-(1-Hexansäureester)-3,4-difluor-2-(4-octyloxy-phenyl)-pyridin
Beispiel 95:
40 5-(1-Hexansäureester)-3,4-difluor-2-(4-heptyl-phenyl)-pyridin
Beispiel 96:
5-(1-Hexansäureester)-3,4-difluor-2-(4-(6-cyclopropylhexyloxy)-phenyl)-pyridin
Beispiel 97:
5-(1-Hexansäureester)-3,4-difluor-2-(4-(9-cyclopropylnonyl)-phenyl)-pyridin
45 Beispiel 98:
5-(1-Hexansäureester)-3,4-difluor-2-(4-(perfluor-1H,1H-heptyloxy)-phenyl)-pyridin
Beispiel 99:
5-(1-Hexansäureester)-3,4-difluor-2-(4-(5-oxa-nonyloxy)-phenyl)-pyridin
Beispiel 100:
50 5-(1-Hexansäureester)-3,4-difluor-2-(4-(5-oxa-undecyl)-phenyl)-pyridin
Beispiel 101:
5-(1-Hexansäureester)-3,4-difluor-2-(4-(6-dimethylsila)decyloxy-phenyl)-pyridin
Beispiel 102:
5-(1-Hexansäureester)-3,4-difluor-2-(4-(9-dimethylsila)tetradecyl-phenyl)-pyridin
55 Beispiel 103:
5-(1-Hexansäureester)-3,4-difluor-2-(4-(1-hexansäureester)-phenyl)-pyridin

Beispiel 104

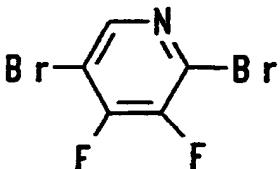
60 3,4-Difluor-2-hexyloxy-5-(4-octyloxyphenyl)pyridin

Zu 73,4 g (560 mmol) 3,4-Difluor-2-hydroxypyridin in 700 ml Dimethylformamid werden bei 0°C 32,0 ml (620,0 mmol) Brom getropft. Nach zweistündigem Nachröhren bei Raumtemperatur werden 800 ml Wasser zugegeben und 78 g Na₂SO₃ in 350 ml Wasser zugetropft. Anschließend wird dreimal mit je 400 ml Dichlormethan extrahiert, die organisch Phas über Na₂SO₄ getrocknet und zur Trockene eingeengt. Es werden 86,5 g 5-Brom-3,4-difluor-2-hydroxypyridin erhalten.



5

105 g (500,0 mmol) 5-Brom-3,4-difluor-2-hydroxypyridin werden in 500 ml Phosphortribromid 6 h bei 150°C gerührt. Anschließend wird auf Eiswasser gegossen, 2 h gerührt, dreimal mit Dichlormethan extrahiert, die organische Phase mit Natriumhydrogencarbonatlösung neutral gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und zur Trockne eingeengt. Nach chromatographischer Reinigung (Kieselgel/Dichlormethan) werden 77,3 g 2,5-Dibrom-3,4-difluorpyridin erhalten.



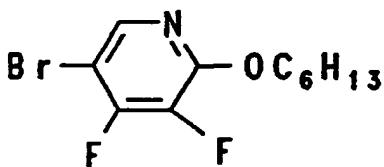
15

20

Lithiumhexanolat (das zuvor aus 10,21 g (100,00 mmol) 1-Hexanol und 69 ml (110,00 mmol) einer 1,6 molaren n-Butyllithiumlösung in n-Hexan in 40 ml Tetrahydrofuran bei 0°C hergestellt wurde) und 27,29 g (100,00 mmol) 2,5-Dibrom-3,4-difluorpyridin werden in 40 ml Tetrahydrofuran 6–8 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird zwischen wäßrigen Natriumchloridlösung und Ether verteilt, die Etherphase zweimal mit wäßriger Natriumchloridlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und vom Lösungsmittel befreit. Nach chromatographischer Reinigung (Kieselgel/Hexan: Ethylacetat 9 : 1) werden 21 g (54,8 mmol) 5-Brom-3,4-difluor-2-hexyloxy-pyridin erhalten.

25

30

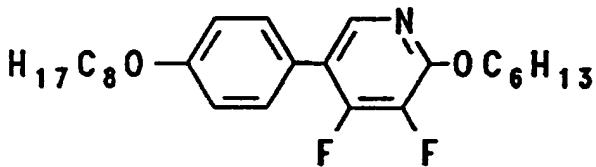


35

3,22 g (10 mmol) 5-Brom-3,4-difluor-2-hexyloxy-pyridin, 2,50 g (10 mmol) 4-Octyloxybenzolboronsäure, 0,12 g (0,11 mmol) Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium(0) und 2,12 g (20 mmol) Natriumcarbonat werden in 90 ml Toluol, 60 ml Ethanol und 30 ml Wasser 3 h auf 80°C erhitzt. Anschließend wird zwischen wäßriger Natriumchloridlösung und Ether verteilt, die organische Phase mit wäßriger Natriumchloridlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, eingeengt und chromatographisch gereinigt (Kieselgel/Hexan: Ethylacetat 9 : 1). Es werden 2,8 g 3,4-Difluor-2-hexyloxy-5-(4-octyloxyphenyl)-pyridin erhalten.

40

45



50

Analog lassen sich die folgenden Verbindungen herstellen:

55

Beispiel 105:

2-Octyloxy-3,4-difluor-5-(4-octyloxy-phenyl)-pyridin

Beispiel 106:

2-Octyloxy-3,4-difluor-5-(4-heptyl-phenyl)-pyridin

Beispiel 107:

2-Octyloxy-3,4-difluor-5-(4-(6-cyclopropylhexyloxy)-phenyl)-pyridin

60

Beispiel 108:

2-Octyloxy-3,4-difluor-5-(4-(9-cyclopropylonyl)-phenyl)-pyridin

Beispiel 109:

2-Octyloxy-3,4-difluor-5-(4-(perfluor-1H,1H-heptyloxy)-phenyl)-pyridin

65

Beispiel 110:

2-Octyloxy-3,4-difluor-5-(4-(5-oxa-nonyloxy)-phenyl)-pyridin

Beispiel 111:

- 2-Octyloxy-3,4-difluor-5-(4-(5-oxa-undecyl)-phenyl)-pyridin
 Beispiel 112:
 2-Octyloxy-3,4-difluor-5-(4-(6-dimethylsila)decyloxy-phenyl)-pyridin
 Beispiel 113:
 5 2-Octyloxy-3,4-difluor-5-(4-(9-dimethylsila)tetradecyl-phenyl)-pyridin
 Beispiel 114:
 2-Octyloxy-3,4-difluor-5-(4-(1-hexansäureester)-phenyl)-pyridin
 Beispiel 115:
 2-H-ptyl-3,4-difluor-5-(4-octyloxy-phenyl)-pyridin
 10 Beispiel 116:
 2-Heptyl-3,4-difluor-5-(4-heptyl-phenyl)-pyridin
 Beispiel 117:
 2-Heptyl-3,4-difluor-5-(4-(6-cyclopropylhexyloxy)-phenyl)-pyridin
 Beispiel 118:
 15 2-Heptyl-3,4-difluor-5-(4-(9-cyclopropylnonyl)-phenyl)-pyridin
 Beispiel 119:
 2-Heptyl-3,4-difluor-5-(4-(perfluor-1H,1H-heptyloxy)-phenyl)-pyridin
 Beispiel 120:
 2-Heptyl-3,4-difluor-5-(4-(5-oxa-nonyloxy)-phenyl)-pyridin
 20 Beispiel 121:
 2-Heptyl-3,4-difluor-5-(4-(5-oxa-undecyl)-phenyl)-pyridin
 Beispiel 122:
 2-Heptyl-3,4-difluor-5-(4-(6-dimethylsila)decyloxy-phenyl)-pyridin
 Beispiel 123:
 25 2-Heptyl-3,4-difluor-5-(4-(9-dimethylsila)tetradecyl-phenyl)-pyridin
 Beispiel 124:
 2-Heptyl-3,4-difluor-5-(4-(1-hexansäureester)-phenyl)-pyridin
 Beispiel 125:
 2-(6-Cyclopropylhexyloxy)-3,4-difluor-5-(4-octyloxy-phenyl)-pyridin
 Beispiel 126:
 30 2-(6-Cyclopropylhexyloxy)-3,4-difluor-5-(4-heptyl-phenyl)-pyridin
 Beispiel 127:
 2-(6-Cyclopropylhexyloxy)-3,4-difluor-5-(4-(6-cyclopropylhexyloxy)-phenyl)-pyridin
 Beispiel 128:
 35 2-(6-Cyclopropylhexyloxy)-3,4-difluor-5-(4-(9-cyclopropylnonyl)-phenyl)-pyridin
 Beispiel 129:
 2-(6-Cyclopropylhexyloxy)-3,4-difluor-5-(4-(perfluor-1H,1H-heptyloxy)-phenyl)-pyridin
 Beispiel 130:
 2-(6-Cyclopropylhexyloxy)-3,4-difluor-5-(4-(5-oxa-nonyloxy)-phenyl)-pyridin
 40 Beispiel 131:
 2-(6-Cyclopropylhexyloxy)-3,4-difluor-5-(4-(5-oxa-undecyl)-phenyl)-pyridin
 Beispiel 132:
 2-(6-Cyclopropylhexyloxy)-3,4-difluor-5-(4-(6-dimethylsila)decyloxy-phenyl)-pyridin
 Beispiel 133:
 45 2-(6-Cyclopropylhexyloxy)-3,4-difluor-5-(4-(9-dimethylsila)tetradecyl-phenyl)-pyridin
 Beispiel 134:
 2-(6-Cyclopropylhexyloxy)-3,4-difluor-5-(4-(1-hexansäureester)-phenyl)-pyridin
 Beispiel 135:
 50 2-(9-Cyclopropylnonyl)-3,4-difluor-5-(4-octyloxy-phenyl)-pyridin
 Beispiel 136:
 2-(9-Cyclopropylnonyl)-3,4-difluor-5-(4-heptyl-phenyl)-pyridin
 Beispiel 137:
 2-(9-Cyclopropylnonyl)-3,4-difluor-5-(4-(6-cyclopropylhexyloxy)-phenyl)-pyridin
 Beispiel 138:
 55 2-(9-Cyclopropylnonyl)-3,4-difluor-5-(4-(9-cyclopropylnonyl)-phenyl)-pyridin
 Beispiel 139:
 2-(9-Cyclopropylnonyl)-3,4-difluor-5-(4-(perfluor-1H,1H-heptyloxy)-phenyl)-pyridin
 Beispiel 140:
 2-(9-Cyclopropylnonyl)-3,4-difluor-5-(4-(5-oxa-nonyloxy)-phenyl)-pyridin
 60 Beispiel 141:
 2-(9-Cyclopropylnonyl)-3,4-difluor-5-(4-(5-oxa-undecyl)-phenyl)-pyridin
 Beispiel 142:
 2-(9-Cyclopropylnonyl)-3,4-difluor-5-(4-(6-dimethylsila)decyloxy-phenyl)-pyridin
 Beispiel 143:
 65 2-(9-Cyclopropylnonyl)-3,4-difluor-5-(4-(9-dimethylsila)tetradecyl-phenyl)-pyridin
 Beispiel 144:
 2-(9-Cyclopropylnonyl)-3,4-difluor-5-(4-(1-hexansäureester)-phenyl)-pyridin
 Beispiel 145:

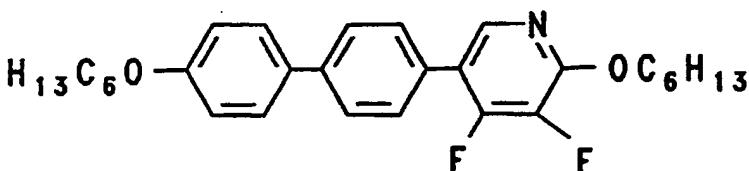
2-(Perfluor-1H,1H-heptyloxy)-3,4-difluor-5-(4-octyloxy-phenyl)-pyridin	
Beispiel 146:	
2-(Perfluor-1H,1H-heptyloxy)-3,4-difluor-5-(4-hexyl-phenyl)-pyridin	
Beispiel 147:	
2-(Perfluor-1H,1H-heptyloxy)-3,4-difluor-5-(4-(6-cyclopropylhexyloxy)-phenyl)-pyridin	5
Beispiel 148:	
2-(Perfluor-1H,1H-heptyloxy)-3,4-difluor-5-(4-(9-cyclopropylmethyl)-phenyl)-pyridin	
Beispiel 149:	
2-(Perfluor-1H,1H-heptyloxy)-3,4-difluor-5-(4-(perfluor-1H,1H-heptyloxy)-phenyl)-pyridin	
Beispiel 150:	
2-(Perfluor-1H,1H-heptyloxy)-3,4-difluor-5-(4-(5-oxa-nonyloxy)-phenyl)-pyridin	10
Beispiel 151:	
2-(Perfluor-1H,1H-heptyloxy)-3,4-difluor-5-(4-(5-oxa-undecyl)-phenyl)-pyridin	
Beispiel 152:	
→ ✓ 2-(Perfluor-1H,1H-heptyloxy)-3,4-difluor-5-(4-(6-dimethylsila)decyloxy-phenyl)-pyridin	15
Beispiel 153:	
2-(Perfluor-1H,1H-heptyloxy)-3,4-difluor-5-(4-(9-dimethylsila)tetradecyl-phenyl)-pyridin	
Beispiel 154:	
2-(Perfluor-1H,1H-heptyloxy)-3,4-difluor-5-(4-(1-hexansäureester)-phenyl)-pyridin	
Beispiel 155:	
2-(5-Oxa-nonyloxy)-3,4-difluor-5-(4-octyloxy-phenyl)-pyridin	20
Beispiel 156:	
2-(5-Oxa-nonyloxy)-3,4-difluor-5-(4-heptyl-phenyl)-pyridin	
Beispiel 157:	
2-(5-Oxa-nonyloxy)-3,4-difluor-5-(4-(6-cyclopropylhexyloxy)-phenyl)-pyridin	25
Beispiel 158:	
2-(5-Oxa-nonyloxy)-3,4-difluor-5-(4-(9-cyclopropylmethyl)-phenyl)-pyridin	
Beispiel 159:	
2-(5-Oxa-nonyloxy)-3,4-difluor-5-(4-(perfluor-1H,1H-heptyloxy)-phenyl)-pyridin	
Beispiel 160:	
2-(5-Oxa-nonyloxy)-3,4-difluor-5-(4-(5-oxa-nonyloxy)-phenyl)-pyridin	30
Beispiel 161:	
2-(5-Oxa-nonyloxy)-3,4-difluor-5-(4-(5-oxa-undecyl)-phenyl)-pyridin	
Beispiel 162:	
2-(5-Oxa-nonyloxy)-3,4-difluor-5-(4-(6-dimethylsila)decyloxy-phenyl)-pyridin	35
Beispiel 163:	
2-(5-Oxa-nonyloxy)-3,4-difluor-5-(4-(9-dimethylsila)tetradecyl-phenyl)-pyridin	
Beispiel 164:	
2-(5-Oxa-nonyloxy)-3,4-difluor-5-(4-(1-hexansäureester)-phenyl)-pyridin	
Beispiel 165:	
2-(5-Oxa-undecyl)-3,4-difluor-5-(4-octyloxy-phenyl)-pyridin	40
Beispiel 166:	
2-(5-Oxa-undecyl)-3,4-difluor-5-(4-heptyl-phenyl)-pyridin	
Beispiel 167:	
2-(5-Oxa-undecyl)-3,4-difluor-5-(4-(6-cyclopropylhexyloxy)-phenyl)-pyridin	45
Beispiel 168:	
2-(5-Oxa-undecyl)-3,4-difluor-5-(4-(9-cyclopropylmethyl)-phenyl)-pyridin	
Beispiel 169:	
2-(5-Oxa-undecyl)-3,4-difluor-5-(4-(perfluor-1H,1H-heptyloxy)-phenyl)-pyridin	
Beispiel 170:	
2-(5-Oxa-undecyl)-3,4-difluor-5-(4-(5-oxa-nonyloxy)-phenyl)-pyridin	50
Beispiel 171:	
2-(5-Oxa-undecyl)-3,4-difluor-5-(4-(5-oxa-undecyl)-phenyl)-pyridin	
Beispiel 172:	
2-(5-Oxa-undecyl)-3,4-difluor-5-(4-(6-dimethylsila)decyloxy-phenyl)-pyridin	55
Beispiel 173:	
2-(5-Oxa-undecyl)-3,4-difluor-5-(4-(9-dimethylsila)tetradecyl-phenyl)-pyridin	
Beispiel 174:	
2-(5-Oxa-undecyl)-3,4-difluor-5-(4-(1-hexansäureester)-phenyl)-pyridin	
Beispiel 175:	
2-(6-Dimethylsila)decyloxy-3,4-difluor-5-(4-octyloxy-phenyl)-pyridin	60
Beispiel 176:	
2-(6-Dimethylsila)decyloxy-3,4-difluor-5-(4-heptyl-phenyl)-pyridin	
Beispiel 177:	
2-(6-Dimethylsila)decyloxy-3,4-difluor-5-(4-(6-cyclopropylhexyloxy)-phenyl)-pyridin	65
Beispiel 178:	
2-(6-Dimethylsila)decyloxy-3,4-difluor-5-(4-(9-cyclopropylmethyl)-phenyl)-pyridin	
Beispiel 179:	

- 2-(6-Dimethylsila)decyloxy-3,4-difluor-5-(4-(perfluor-1H,1H-heptyloxy)-phenyl)-pyridin
 Beispiel 180:
 2-(6-Dimethylsila)decyloxy-3,4-difluor-5-(4-(5-oxa-nonyloxy)-phenyl)-pyridin
 Beispiel 181:
 5 2-(6-Dimethylsila)decyloxy-3,4-difluor-5-(4-(5-oxa-undecyl)-phenyl)-pyridin
 Beispiel 182:
 2-(6-Dimethylsila)decyloxy-3,4-difluor-5-(4-(6-dimethylsila)decyloxy-phenyl)-pyridin
 Beispiel 183:
 2-(6-Dimethylsila)decyloxy-3,4-difluor-5-(4-(9-dimethylsila)tetradecyl-phenyl)-pyridin
 10 Beispiel 184:
 2-(6-Dimethylsila)decyloxy-3,4-difluor-5-(4-(1-hexansäureester)-phenyl)-pyridin
 Beispiel 185:
 2-(9-Dimethylsila)tetradecyl-3,4-difluor-5-(4-octyloxy-phenyl)-pyridin
 Beispiel 186:
 15 2-(9-Dimethylsila)tetradecyl-3,4-difluor-5-(4-heptyl-phenyl)-pyridin
 Beispiel 187:
 2-(9-Dimethylsila)tetradecyl-3,4-difluor-5-(4-(6-cyclopropylhexyloxy)-phenyl)-pyridin
 Beispiel 188:
 2-(9-Dimethylsila)tetradecyl-3,4-difluor-5-(4-(9-cyclopropylnonyl)-phenyl)-pyridin
 20 Beispiel 189:
 2-(9-Dimethylsila)tetradecyl-3,4-difluor-5-(4-(perfluor-1H,1H-heptyloxy)-phenyl)-pyridin
 Beispiel 190:
 2-(9-Dimethylsila)tetradecyl-3,4-difluor-5-(4-(5-oxa-nonyloxy)-phenyl)-pyridin
 Beispiel 191:
 25 2-(9-Dimethylsila)tetradecyl-3,4-difluor-5-(4-(5-oxa-undecyl)-phenyl)-pyridin
 Beispiel 192:
 2-(9-Dimethylsila)tetradecyl-3,4-difluor-5-(4-(6-dimethylsila)decyloxy-phenyl)-pyridin
 Beispiel 193:
 2-(9-Dimethylsila)tetradecyl-3,4-difluor-5-(4-(9-dimethylsila)tetra-decyl-phenyl)-pyridin
 30 Beispiel 194:
 2-(9-Dimethylsila)tetradecyl-3,4-difluor-5-(4-(1-hexansäureester)-phenyl)-pyridin
 Beispiel 195:
 2-(1-Hexansäureester)-3,4-difluor-5-(4-octyloxy-phenyl)-pyridin
 Beispiel 196:
 35 2-(1-Hexansäureester)-3,4-difluor-5-(4-heptyl-phenyl)-pyridin
 Beispiel 197:
 2-(1-Hexansäureester)-3,4-difluor-5-(4-(6-cyclopropylhexyloxy)-phenyl)-pyridin
 Beispiel 198:
 2-(1-Hexansäureester)-3,4-difluor-5-(4-(9-cyclopropylnonyl)-phenyl)-pyridin
 40 Beispiel 199:
 2-(1-Hexansäureester)-3,4-difluor-5-(4-(perfluor-1H,1H-heptyloxy)-phenyl)-pyridin
 Beispiel 200:
 2-(1-Hexansäureester)-3,4-difluor-5-(4-(5-oxa-nonyloxy)-phenyl)-pyridin
 Beispiel 201:
 45 2-(1-Hexansäureester)-3,4-difluor-5-(4-(5-oxa-undecyl)-phenyl)-pyridin
 Beispiel 202:
 2-(1-Hexansäureester)-3,4-difluor-5-(4-(6-dimethylsila)decyloxy-phenyl)-pyridin
 Beispiel 203:
 2-(1-Hexansäureester)-3,4-difluor-5-(4-(9-dimethylsila)tetradecyl-phenyl)-pyridin
 50 Beispiel 204:
 2-(1-Hexansäureester)-3,4-difluor-5-(4-(1-hexansäureester)-phenyl)-pyridin

Beispiel 205

3,4-Difluor-2,5-di-(4-hexyloxyphenyl)pyridin

- 3,98 g (10 mmol) 5-Brom-3,4-difluor-2-(4-hexyloxyphenyl)pyridin, 2,50 g (10 mmol) 4-Hexyloxybenzolboronsäure, 0,13 g (0,12 mmol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) und 2,25 g (22 mmol) Natriumcarbonat werden in 100 ml Toluol, 70 ml Ethanol und 40 ml Wasser 3 h auf 80°C erhitzt. Anschließend wird zwischen wäßriger 60 Natriumchloridlösung und Ether verteilt, die organische Phase mit wäßriger Natriumchloridlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, eingeengt und chromatographisch gereinigt (Kieselgel/Dichlormethan). Es werden 3,63 g 3,4-Difluor-2,5-di-(4-hexyloxyphenyl)pyridin erhalten.



Beispiel 206:	
2-(4-Octyloxy-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-octyloxy-phenyl)-pyridin	10
Beispiel 207:	
2-(4-Octyloxy-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-heptyl-phenyl)-pyridin	
Beispiel 208:	
2-(4-Octyloxy-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(6-cyclopropylhexyloxy)-phenyl)-pyridin	
Beispiel 209:	
2-(4-Octyloxy-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(9-cyclopropynonyl)-phenyl)-pyridin	15
Beispiel 210:	
2-(4-Octyloxy-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-phenyl)-pyridin	
Beispiel 211:	
2-(4-Octyloxy-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(5-oxa-nonyloxy)-phenyl)-pyridin	20
Beispiel 212:	
2-(4-Octyloxy-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(5-oxa-undecyl)-phenyl)-pyridin	
Beispiel 213:	
2-(4-Octyloxy-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(6-dimethylsila)decyloxy-phenyl)-pyridin	
Beispiel 214:	
2-(4-Octyloxy-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(9-dimethylsila)tetradecyl-phenyl)-pyridin	25
Beispiel 215:	
2-(4-Octyloxy-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(1-hexansäureester)-phenyl)-pyridin	
Beispiel 216:	
2-(4-Heptyl-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-octyloxy-phenyl)-pyridin	30
Beispiel 217:	
2-(4-Heptyl-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-heptyl-phenyl)-pyridin	
Beispiel 218:	
2-(4-Heptyl-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(6-cyclopropylhexyloxy)-phenyl)-pyridin	
Beispiel 219:	
2-(4-Heptyl-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(9-cyclopropynonyl)-phenyl)-pyridin	35
Beispiel 220:	
2-(4-Heptyl-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-phenyl)-pyridin	
Beispiel 221:	
2-(4-Heptyl-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(5-oxa-nonyloxy)-phenyl)-pyridin	40
Beispiel 222:	
2-(4-Heptyl-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(5-oxa-undecyl)-phenyl)-pyridin	
Beispiel 223:	
2-(4-Heptyl-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(6-dimethylsila)decyloxy-phenyl)-pyridin	
Beispiel 224:	
2-(4-Heptyl-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(9-dimethylsila)tetradecyl-phenyl)-pyridin	45
Beispiel 225:	
2-(4-Heptyl-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(1-hexansäureester)-phenyl)-pyridin	
Beispiel 226:	
2-(4-(6-Cyclopropylhexyl)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-octyloxy-phenyl)-pyridin	50
Beispiel 227:	
2-(4-(6-Cyclopropylhexyl)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-heptyl-phenyl)-pyridin	
Beispiel 228:	
2-(4-(6-Cyclopropylhexyl)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(6-cyclopropylhexyloxy)-phenyl)-pyridin	
Beispiel 229:	
2-(4-(6-Cyclopropylhexyl)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(9-cyclopropynonyl)-phenyl)-pyridin	55
Beispiel 230:	
2-(4-(6-Cyclopropylhexyl)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-phenyl)-pyridin	
Beispiel 231:	
2-(4-(6-Cyclopropylhexyl)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(5-oxa-nonyloxy)-phenyl)-pyridin	60
Beispiel 232:	
2-(4-(6-Cyclopropylhexyl)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(5-oxa-undecyl)-phenyl)-pyridin	
Beispiel 233:	
2-(4-(6-Cyclopropylhexyl)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(6-dimethylsila)decyloxy-phenyl)-pyridin	
Beispiel 234:	
2-(4-(6-Cyclopropylhexyl)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(9-dimethylsila)tetradecyl-phenyl)-pyridin	65
Beispiel 235:	
2-(4-(6-Cyclopropylhexyl)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(1-hexansäureester)-phenyl)-pyridin	

- Beispiel 236:
2-(4-(9-Cyclopropylnonyl)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-octyloxy-phenyl)-pyridin
- Beispiel 237:
2-(4-(9-Cyclopropylnonyl)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-h ptyl-phenyl)-pyridin
- 5 Beispiel 238:
2-(4-(9-Cyclopropylnonyl)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(6-cyclopropylhexyloxy)-phenyl)-pyridin
- Beispiel 239:
2-(4-(9-Cyclopropylnonyl)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(9-cyclopropylnonyl)-phenyl)-pyridin
- Beispiel 240:
2-(4-(9-Cyclopropylnonyl)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-phenyl)-pyridin
- 10 Beispiel 241:
2-(4-(9-Cyclopropylnonyl)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(5-oxa-nonyloxy)-phenyl)-pyridin
- Beispiel 242:
2-(4-(9-Cyclopropylnonyl)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(5-oxa-undecyl)-phenyl)-pyridin
- 15 Beispiel 243:
2-(4-(9-Cyclopropylnonyl)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(6-dimethylsila)decyloxy-phenyl)-pyridin
- Beispiel 244:
2-(4-(9-Cyclopropylnonyl)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(9-dimethylsila)tetradecyl-phenyl)-pyridin
- Beispiel 245:
2-(4-(9-Cyclopropylnonyl)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(1-hexansäureester)-phenyl)-pyridin
- 20 Beispiel 246:
2-(4-(Perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-octyloxy-phenyl)-pyridin
- Beispiel 247:
2-(4-(Perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-heptyl-phenyl)-pyridin
- 25 Beispiel 248:
2-(4-(Perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(6-cyclopropylhexyloxy)-phenyl)-pyridin
- Beispiel 249:
2-(4-(Perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(9-cyclopropylnonyl)-phenyl)-pyridin
- Beispiel 250:
2-(4-(Perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-phenyl)-pyridin
- 30 Beispiel 251:
2-(4-(Perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(5-oxa-nonyloxy)-phenyl)-pyridin
- Beispiel 252:
2-(4-(Perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(5-oxa-undecyl)-phenyl)-pyridin
- 35 Beispiel 253:
2-(4-(Perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(6-dimethylsila)decyloxy-phenyl)-pyridin
- Beispiel 254:
2-(4-(Perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(9-dimethylsila)tetradecyl-phenyl)-pyridin
- Beispiel 255:
2-(4-(Perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(1-hexansäureester)-phenyl)-pyridin
- 40 Beispiel 256:
2-(4-(5-Oxa-nonyloxy)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-octyloxy-phenyl)-pyridin
- Beispiel 257:
2-(4-(5-Oxa-nonyloxy)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-heptyl-phenyl)-pyridin
- 45 Beispiel 258:
2-(4-(5-Oxa-nonyloxy)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(6-cyclopropylhexyloxy)-phenyl)-pyridin
- Beispiel 259:
2-(4-(5-Oxa-nonyloxy)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(9-cyclopropylnonyl)-phenyl)-pyridin
- Beispiel 260:
2-(4-(5-Oxa-nonyloxy)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-phenyl)-pyridin
- 50 Beispiel 261:
2-(4-(5-Oxa-nonyloxy)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(5-oxa-nonyloxy)-phenyl)-pyridin
- Beispiel 262:
2-(4-(5-Oxa-nonyloxy)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(5-oxa-undecyl)-phenyl)-pyridin
- 55 Beispiel 263:
2-(4-(5-Oxa-nonyloxy)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(6-dimethylsila)decyloxy-phenyl)-pyridin
- Beispiel 264:
2-(4-(5-Oxa-nonyloxy)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(9-dimethylsila)tetradecyl-phenyl)-pyridin
- Beispiel 265:
2-(4-(5-Oxa-nonyloxy)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(1-hexansäureester)-phenyl)-pyridin
- 60 Beispiel 266:
2-(4-(5-Oxa-undecyl)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-octyloxy-phenyl)-pyridin
- Beispiel 267:
2-(4-(5-Oxa-undecyl)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-heptyl-phenyl)-pyridin
- 65 Beispiel 268:
2-(4-(5-Oxa-undecyl)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(6-cyclopropylhexyloxy)-phenyl)-pyridin
- Beispiel 269:
2-(4-(5-Oxa-undecyl)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(9-cyclopropylnonyl)-phenyl)-pyridin

Beispiel 270:		
2-(4-(5-Oxa-undecyl)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(perfluoro-1H,1H-h ptyloxy)-phenyl)-pyridin		
Beispiel 271:		
2-(4-(5-Oxa-undecyl)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(5-oxa-nonyloxy)-phenyl)-pyridin		5
Beispiel 272:		
2-(4-(5-Oxa-undecyl)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(5-oxa-undecyl)-phenyl)-pyridin		
Beispiel 273:		
2-(4-(5-Oxa-undecyl)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(6-dimethylsila)decyloxy-phenyl)-pyridin		
Beispiel 274:		
2-(4-(5-Oxa-undecyl)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(9-dimethylsila)tetradearyl-phenyl)-pyridin		10
Beispiel 275:		
2-(4-(5-Oxa-undecyl)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(1-hexansäureester)-phenyl)-pyridin		
Beispiel 276:		
2-(4-(6-Dimethylsila)decyloxy-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-octyloxy-phenyl)-pyridin		
Beispiel 277:		
2-(4-(6-Dimethylsila)decyloxy-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-heptyl-phenyl)-pyridin		15
Beispiel 278:		
2-(4-(6-Dimethylsila)decyloxy-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(6-cyclopropylhexyloxy)-phenyl)-pyridin		
Beispiel 279:		
2-(4-(6-Dimethylsila)decyloxy-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(9-cyclopropylmonyl)-phenyl)-pyridin		20
Beispiel 280:		
2-(4-(6-Dimethylsila)decyloxy-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-phenyl)-pyridin		
Beispiel 281:		
2-(4-(6-Dimethylsila)decyloxy-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(5-oxa-nonyloxy)-phenyl)-pyridin		
Beispiel 282:		
2-(4-(6-Dimethylsila)decyloxy-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(5-oxa-undecyl)-phenyl)-pyridin		25
Beispiel 283:		
2-(4-(6-Dimethylsila)decyloxy-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(6-dimethylsila)decyloxy-phenyl)-pyridin		
Beispiel 284:		
2-(4-(6-Dimethylsila)decyloxy-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(9-dimethylsila)tetradearyl-phenyl)-pyridin		30
Beispiel 285:		
2-(4-(6-Dimethylsila)decyloxy-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(1-hexansäureester)-phenyl)-pyridin		
Beispiel 286:		
2-(4-(9-Dimethylsila)tetradearyl-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-octyloxy-phenyl)-pyridin		
Beispiel 287:		
2-(4-(9-Dimethylsila)tetradearyl-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-heptyl-phenyl)-pyridin		35
Beispiel 288:		
2-(4-(9-Dimethylsila)tetradearyl-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(6-cyclopropylhexyloxy)-phenyl)-pyridin		
Beispiel 289:		
2-(4-(9-Dimethylsila)tetradearyl-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(9-cyclopropylmonyl)-phenyl)-pyridin		40
Beispiel 290:		
2-(4-(9-Dimethylsila)tetradearyl-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-phenyl)-pyridin		
Beispiel 291:		
2-(4-(9-Dimethylsila)tetradearyl-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(5-oxa-nonyloxy)-phenyl)-pyridin		
Beispiel 292:		
2-(4-(9-Dimethylsila)tetradearyl-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(5-oxa-undecyl)-phenyl)-pyridin		45
Beispiel 293:		
2-(4-(9-Dimethylsila)tetradearyl-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(6-dimethylsila)decyloxy-phenyl)-pyridin		
Beispiel 294:		
2-(4-(9-Dimethylsila)tetradearyl-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(9-dimethylsila)tetradearyl-phenyl)-pyridin		50
Beispiel 295:		
2-(4-(9-Dimethylsila)tetradearyl-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(1-hexansäureester)-phenyl)-pyridin		
Beispiel 296:		
2-(4-(1-Hexansäureester)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-octyloxy-phenyl)-pyridin		
Beispiel 297:		
2-(4-(1-Hexansäureester)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-heptyl-phenyl)-pyridin		55
Beispiel 298:		
2-(4-(1-Hexansäureester)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(6-cyclopropylhexyloxy)-phenyl)-pyridin		
Beispiel 299:		
2-(4-(1-Hexansäureester)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(9-cyclopropylmonyl)-phenyl)-pyridin		60
Beispiel 300:		
2-(4-(1-Hexansäureester)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-phenyl)-pyridin		
Beispiel 301:		
2-(4-(1-Hexansäureester)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(5-oxa-nonyloxy)-phenyl)-pyridin		
Beispiel 302:		
2-(4-(1-Hexansäureester)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(5-oxa-undecyl)-phenyl)-pyridin		65
Beispiel 303:		
2-(4-(1-Hexansäureester)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(6-dimethylsila)decyloxy-phenyl)-pyridin		

Beispiel 304:

2-(4-(1-Hexansäureester)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(9-dimethylsila)tetradecyl-phenyl)-pyridin

Beispiel 305:

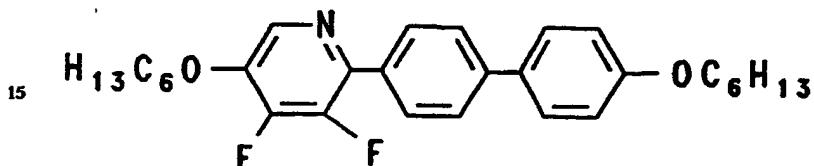
2-(4-(1-Hexansäureester)-phenyl)-3,4-difluor-5-(4-(1-hexansäureester)-phenyl)-pyridin

5

Beispiel 306

5-Hexyloxy-3,4-difluor-2-(4'-hexyloxy-diphenyl-4-yl)-pyridin

10 Darstellung analog Beispiel 1:



20 Ebenso lassen sich folgende Beispiel darstellen:

Beispiel 307:

5-Octyloxy-3,4-difluor-2-(4'-octyloxy-diphenyl-4-yl)-pyridin

Beispiel 308:

25 5-Octyloxy-3,4-difluor-2-(4'-heptyl-diphenyl-4-yl)-pyridin

Beispiel 309:

5-Octyloxy-3,4-difluor-2-(4'-(6-cyclopropylhexyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin

Beispiel 310:

5-Octyloxy-3,4-difluor-2-(4'-(9-cyclopropynonyl)-diphenyl-4-yl)-pyridin

30 Beispiel 311:

5-Octyloxy-3,4-difluor-2-(4'-(perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin

Beispiel 312:

5-Octyloxy-3,4-difluor-2-(4'-(5-oxa-nonyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin

Beispiel 313:

35 5-Octyloxy-3,4-difluor-2-(4'-(5-oxa-undecyl)-diphenyl-4-yl)-pyridin

Beispiel 314:

5-Octyloxy-3,4-difluor-2-(4'-(6-dimethylsila)decyloxy-diphenyl-4-yl)-pyridin

Beispiel 315:

5-Octyloxy-3,4-difluor-2-(4'-(9-dimethylsila)tetradecyl-diphenyl-4-yl)-pyridin

40 Beispiel 316:

5-Octyloxy-3,4-difluor-2-(4'-(1-hexansäureester)-diphenyl-4-yl)-pyridin

Beispiel 317:

5-Heptyl-3,4-difluor-2-(4'-octyloxy-diphenyl-4-yl)-pyridin

Beispiel 318:

45 5-Heptyl-3,4-difluor-2-(4'-heptyl-diphenyl-4-yl)-pyridin

Beispiel 319:

5-Heptyl-3,4-difluor-2-(4'-(6-cyclopropylhexyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin

Beispiel 320:

5-Heptyl-3,4-difluor-2-(4'-(9-cyclopropynonyl)-diphenyl-4-yl)-pyridin

50 Beispiel 321:

5-Heptyl-3,4-difluor-2-(4'-(perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin

Beispiel 322:

5-Heptyl-3,4-difluor-2-(4'-(5-oxa-nonyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin

Beispiel 323:

55 5-Heptyl-3,4-difluor-2-(4'-(5-oxa-undecyl)-diphenyl-4-yl)-pyridin

Beispiel 324:

5-Heptyl-3,4-difluor-2-(4'-(6-dimethylsila)decyloxy-diphenyl-4-yl)-pyridin

Beispiel 325:

5-Heptyl-3,4-difluor-2-(4'-(9-dimethylsila)tetradecyl-diphenyl-4-yl)-pyridin

60 Beispiel 326:

5-Heptyl-3,4-difluor-2-(4'-(1-hexansäureester)-diphenyl-4-yl)-pyridin

Beispiel 327:

5-(6-Cyclopropylhexyloxy)-3,4-difluor-2-(4'-octyloxy-diphenyl-4-yl)-pyridin

Beispiel 328:

65 5-(6-Cyclopropylhexyloxy)-3,4-difluor-2-(4'-heptyl-diphenyl-4-yl)-pyridin

Beispiel 329:

5-(6-Cyclopropylhexyloxy)-3,4-difluor-2-(4'-(6-cyclopropylhexyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin

Beispiel 330:

5-(6-Cyclopropylhexyloxy)-3,4-difluor-2-(4'-(9-cyclopropylnonyl)-diphenyl-4-yl)-pyridin	
Beispiel 331:	
5-(6-Cyclopropylhexyloxy)-3,4-difluor-2-(4'-(perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin	
Beispiel 332:	
5-(6-Cyclopropylhexyloxy)-3,4-difluor-2-(4'-(5-oxa-nonyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin	5
Beispiel 333:	
5-(6-Cyclopropylhexyloxy)-3,4-difluor-2-(4'-(5-oxa-undecyl)-diphenyl-4-yl)-pyridin	
Beispiel 334:	
5-(6-Cyclopropylhexyloxy)-3,4-difluor-2-(4'-(6-dimethylsila)decyloxy-diphenyl-4-yl)-pyridin	
Beispiel 335:	10
5-(6-Cyclopropylhexyloxy)-3,4-difluor-2-(4'-(9-dimethylsila)tetradecyl-diphenyl-4-yl)-pyridin	
Beispiel 336:	
5-(6-Cyclopropylhexyloxy)-3,4-difluor-2-(4'-(1-hexansäureester)-diphenyl-4-yl)-pyridin	
Beispiel 337:	
5-(9-Cyclopropylnonyl)-3,4-difluor-2-(4'-octyloxy-diphenyl-4-yl)-pyridin	15
Beispiel 338:	
5-(9-Cyclopropylnonyl)-3,4-difluor-2-(4'-heptyl-diphenyl-4-yl)-pyridin	
Beispiel 339:	
5-(9-Cyclopropylnonyl)-3,4-difluor-2-(4'-(6-cyclopropylhexyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin	
Beispiel 340:	20
5-(9-Cyclopropylnonyl)-3,4-difluor-2-(4'-(9-cyclopropylnonyl)-diphenyl-4-yl)-pyridin	
Beispiel 341:	
5-(9-Cyclopropylnonyl)-3,4-difluor-2-(4'-(perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin	
Beispiel 342:	
5-(9-Cyclopropylnonyl)-3,4-difluor-2-(4'-(5-oxa-nonyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin	25
Beispiel 343:	
5-(9-Cyclopropylnonyl)-3,4-difluor-2-(4'-(5-oxa-undecyl)-diphenyl-4-yl)-pyridin	
Beispiel 344:	
5-(9-Cyclopropylnonyl)-3,4-difluor-2-(4'-(6-dimethylsila)decyloxy-diphenyl-4-yl)-pyridin	
Beispiel 345:	30
5-(9-Cyclopropylnonyl)-3,4-difluor-2-(4'-(9-dimethylsila)tetradecyl-diphenyl-4-yl)-pyridin	
Beispiel 346:	
5-(9-Cyclopropylnonyl)-3,4-difluor-2-(4'-(1-hexansäureester)-diphenyl-4-yl)-pyridin	
Beispiel 347:	
5-(Perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-3,4-difluor-2-(4'-octyloxy-diphenyl-4-yl)-pyridin	35
Beispiel 348:	
5-(Perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-3,4-difluor-2-(4'-heptyl-diphenyl-4-yl)-pyridin	
Beispiel 349:	
5-(Perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-3,4-difluor-2-(4'-(6-cyclopropylhexyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin	
Beispiel 350:	40
5-(Perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-3,4-difluor-2-(4'-(9-cyclopropylnonyl)-diphenyl-4-yl)-pyridin	
Beispiel 351:	
5-(Perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-3,4-difluor-2-(4'-(perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin	
Beispiel 352:	
5-(Perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-3,4-difluor-2-(4'-(5-oxa-nonyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin	45
Beispiel 353:	
5-(Perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-3,4-difluor-2-(4'-(5-oxa-undecyl)-diphenyl-4-yl)-pyridin	
Beispiel 354:	
→ 5-(Perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-3,4-difluor-2-(4'-(6-dimethylsila)decyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin	
Beispiel 355:	50
→ 5-(Perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-3,4-difluor-2-(4'-(9-dimethylsila)tetradecyl)-diphenyl-4-yl)-pyridin	
Beispiel 356:	
5-(Perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-3,4-difluor-2-(4'-(1-hexansäureester)-diphenyl-4-yl)-pyridin	
Beispiel 357:	
5-(5-Oxa-nonyloxy)-3,4-difluor-2-(4'-octyloxy-diphenyl-4-yl)-pyridin	55
Beispiel 358:	
5-(5-Oxa-nonyloxy)-3,4-difluor-2-(4'-heptyl-diphenyl-4-yl)-pyridin	
Beispiel 359:	
5-(5-Oxa-nonyloxy)-3,4-difluor-2-(4'-(6-cyclopropylhexyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin	
Beispiel 360:	60
5-(5-Oxa-nonyloxy)-3,4-difluor-2-(4'-(9-cyclopropylnonyl)-diphenyl-4-yl)-pyridin	
Beispiel 361:	
5-(5-Oxa-nonyloxy)-3,4-difluor-2-(4'-(perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin	
Beispiel 362:	
5-(5-Oxa-nonyloxy)-3,4-difluor-2-(4'-(5-oxa-nonyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin	65
Beispiel 363:	
5-(5-Oxa-nonyloxy)-3,4-difluor-2-(4'-(5-oxa-undecyl)-diphenyl-4-yl)-pyridin	
Beispiel 364:	

5-(5-Oxa-nonyloxy)-3,4-difluor-2-(4'-(6-dimethylsila)decylxy-diphenyl-4-yl)-pyridin

Beispiel 365:

5-(5-Oxa-nonyloxy)-3,4-difluor-2-(4'-(9-dimethylsila)tetradecyl-diphenyl-4-yl)-pyridin

Beispiel 366:

5-(5-Oxa-nonyloxy)-3,4-difluor-2-(4'-(1-hexansäureester)-diphenyl-4-yl)-pyridin

Beispiel 367:

5-(5-Oxa-undecyl)-3,4-difluor-2-(4'-octyloxy-diphenyl-4-yl)-pyridin

Beispiel 368:

5-(5-Oxa-undecyl)-3,4-difluor-2-(4'-heptyl-diphenyl-4-yl)-pyridin

Beispiel 369:

5-(5-Oxa-undecyl)-3,4-difluor-2-(4'-(6-cyclopropylhexyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin

Beispiel 370:

5-(5-Oxa-undecyl)-3,4-difluor-2-(4'-(9-cyclopropylnonyl)-diphenyl-4-yl)-pyridin

Beispiel 371:

15 5-(5-Oxa-undecyl)-3,4-difluor-2-(4'-(perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin

Beispiel 372:

5-(5-Oxa-undecyl)-3,4-difluor-2-(4'-(5-oxa-nonyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin

Beispiel 373:

5-(5-Oxa-undecyl)-3,4-difluor-2-(4'-(5-oxa-undecyl)-diphenyl-4-yl)-pyridin

Beispiel 374:

20 5-(5-Oxa-undecyl)-3,4-difluor-2-(4'-(6-dimethylsila)decyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin

Beispiel 375:

5-(5-Oxa-undecyl)-3,4-difluor-2-(4'-(9-dimethylsila)tetradecyl-diphenyl-4-yl)-pyridin

Beispiel 376:

25 5-(5-Oxa-undecyl)-3,4-difluor-2-(4'-(1-hexansäureester)-diphenyl-4-yl)-pyridin

Beispiel 377:

5-(6-Dimethylsila)decyloxy-3,4-difluor-2-(4'-octyloxy-diphenyl-4-yl)-pyridin

Beispiel 378:

5-(6-Dimethylsila)decyloxy-3,4-difluor-2-(4'-heptyl-diphenyl-4-yl)-pyridin

30 Beispiel 379:

5-(6-Dimethylsila)decyloxy-3,4-difluor-2-(4'-(6-cyclopropylhexyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin

Beispiel 380:

5-(6-Dimethylsila)decyloxy-3,4-difluor-2-(4'-(9-cyclopropylnonyl)-diphenyl-4-yl)-pyridin

Beispiel 381:

→ 35 5-(6-Dimethylsila)decyloxy-3,4-difluor-2-(4'-(perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin

Beispiel 382:

5-(6-Dimethylsila)decyloxy-3,4-difluor-2-(4'-(5-oxa-nonyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin

Beispiel 383:

5-(6-Dimethylsila)decyloxy-3,4-difluor-2-(4'-(5-oxa-undecyl)-diphenyl-4-yl)-pyridin

40 Beispiel 384:

5-(6-Dimethylsila)decyloxy-3,4-difluor-2-(4'-(6-dimethylsila)decyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin

Beispiel 385:

5-(6-Dimethylsila)decyloxy-3,4-difluor-2-(4'-(9-dimethylsila)tetradecyl-diphenyl-4-yl)-pyridin

Beispiel 386:

45 5-(6-Dimethylsila)decyloxy-3,4-difluor-2-(4'-(1-hexansäureester)-diphenyl-4-yl)-pyridin

Beispiel 387:

5-(9-Dimethylsila)tetradecyl-3,4-difluor-2-(4'-octyloxy-diphenyl-4-yl)-pyridin

Beispiel 388:

5-(9-Dimethylsila)tetradecyl-3,4-difluor-2-(4'-heptyl-diphenyl-4-yl)-pyridin

50 Beispiel 389:

5-(9-Dimethylsila)tetradecyl-3,4-difluor-2-(4'-(6-cyclopropylhexyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin

Beispiel 390:

5-(9-Dimethylsila)tetradecyl-3,4-difluor-2-(4'-(9-cyclopropylnonyl)-diphenyl-4-yl)-pyridin

Beispiel 391:

→ 55 5-(9-Dimethylsila)tetradecyl-3,4-difluor-2-(4'-(perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin

Beispiel 392:

5-(9-Dimethylsila)tetradecyl-3,4-difluor-2-(4'-(5-oxa-nonyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin

Beispiel 393:

5-(9-Dimethylsila)tetradecyl-3,4-difluor-2-(4'-(5-oxa-undecyl)-diphenyl-4-yl)-pyridin

60 Beispiel 394:

5-(9-Dimethylsila)tetradecyl-3,4-difluor-2-(4'-(6-dimethylsila)decyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin

Beispiel 395:

5-(9-Dimethylsila)tetradecyl-3,4-difluor-2-(4'-(9-dimethylsila)tetradecyl-diphenyl-4-yl)-pyridin

Beispiel 396:

65 5-(9-Dimethylsila)tetradecyl-3,4-difluor-2-(4'-(1-hexansäureester)-diphenyl-4-yl)-pyridin

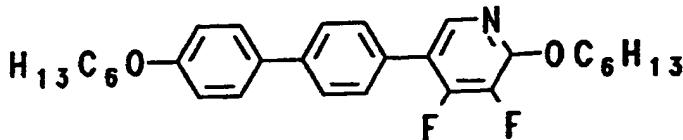
Beispiel 397:

5-(1-Hexansäureester)-3,4-difluor-2-(4'-octyloxy-diphenyl-4-yl)-pyridin

Beispiel 398:

5-(1-Hexansäureester)-3,4-difluor-2-(4'-heptyl-diphenyl-4-yl)-pyridin	
Beispiel 399:	
5-(1-Hexansäureester)-3,4-difluor-2-(4'-(6-cyclopropylhexyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin	5
Beispiel 400:	
5-(1-Hexansäureester)-3,4-difluor-2-(4'-(9-cyclopropylnonyl)-diphenyl-4-yl)-pyridin	
Beispiel 401:	
5-(1-Hexansäureester)-3,4-difluor-2-(4'-(perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin	
Beispiel 402:	
5-(1-Hexansäureester)-3,4-difluor-2-(4'-(5-oxa-nonyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin	10
Beispiel 403:	
5-(1-Hexansäureester)-3,4-difluor-2-(4'-(5-oxa-undecyl)-diphenyl-4-yl)-pyridin	
Beispiel 404:	
5-(1-Hexansäureester)-3,4-difluor-2-(4'-(6-dimethylsila)decyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin	
Beispiel 405:	
5-(1-Hexansäureester)-3,4-difluor-2-(4'-(9-dimethylsila)tetradecyl-diphenyl-4-yl)-pyridin	15
Beispiel 406:	
5-(1-Hexansäureester)-3,4-difluor-2-(4'-(1-hexansäureester)-diphenyl-4-yl)-pyridin	
Beispiel 407:	
2-Hexyloxy-3,4-difluor-5-(4-hexyloxybiphenyl-4-yl)-pyridin	20

Analog Beispiel 104 lässt sich 2-Hexyloxy-3,4-difluor-5-(4-hexyloxybiphenyl-4-yl)-pyridin herstellen:



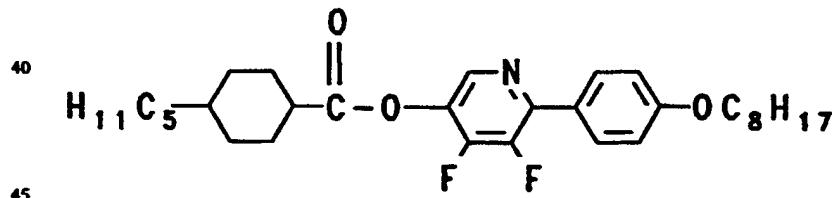
Ebenso können auf diese Weise hergestellt werden:

Beispiel 408:	
2-Octyloxy-3,4-difluor-5-(4'-octyloxy-diphenyl-4-yl)-pyridin	
Beispiel 409:	
2-Octyloxy-3,4-difluor-5-(4'-heptyl-diphenyl-4-yl)-pyridin	35
Beispiel 410:	
2-Octyloxy-3,4-difluor-5-(4'-(6-cyclopropylhexyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin	
Beispiel 411:	
2-Octyloxy-3,4-difluor-5-(4'-(9-cyclopropylnonyl)-diphenyl-4-yl)-pyridin	
Beispiel 412:	
2-Octyloxy-3,4-difluor-5-(4'-(perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin	40
Beispiel 413:	
2-Octyloxy-3,4-difluor-5-(4'-(5-oxa-nonyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin	
Beispiel 414:	
2-Octyloxy-3,4-difluor-5-(4'-(5-oxa-undecyl)-diphenyl-4-yl)-pyridin	45
Beispiel 415:	
2-Octyloxy-3,4-difluor-5-(4'-(6-dimethylsila)decyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin	
Beispiel 416:	
2-Octyloxy-3,4-difluor-5-(4'-(9-dimethylsila)tetradecyl-diphenyl-4-yl)-pyridin	50
Beispiel 417:	
2-Octyloxy-3,4-difluor-5-(4'-(1-hexansäureester)-diphenyl-4-yl)-pyridin	
Beispiel 418:	
2-Heptyl-3,4-difluor-5-(4'-(octyloxy-diphenyl-4-yl)-pyridin	
Beispiel 419:	
2-Heptyl-3,4-difluor-5-(4'-heptyl-diphenyl-4-yl)-pyridin	55
Beispiel 420:	
2-Heptyl-3,4-difluor-5-(4'-(6-cyclopropylhexyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin	
Beispiel 421:	
2-Heptyl-3,4-difluor-5-(4'-(9-cyclopropylnonyl)-diphenyl-4-yl)-pyridin	
Beispiel 422:	
2-Heptyl-3,4-difluor-5-(4'-(perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin	60
Beispiel 423:	
2-Heptyl-3,4-difluor-5-(4'-(5-oxa-nonyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin	
Beispiel 424:	
2-Heptyl-3,4-difluor-5-(4'-(5-oxa-undecyl)-diphenyl-4-yl)-pyridin	65
Beispiel 425:	
2-Heptyl-3,4-difluor-5-(4'-(6-dimethylsila)decyloxy-diphenyl-4-yl)-pyridin	
Beispiel 426:	

- 2-H ptyl-3,4-difluor-5-(4'-(9-dimethylsila)t tradecyl-diphenyl-4-yl)-pyridin
 Beispiel 427:
 2-H ptyl-3,4-difluor-5-(4'-(1-hexansäureest r)-diphenyl-4-yl)-pyridin
 Beispiel 428:
 5 2-(6-Cyclopropylhexyloxy)-3,4-difluor-5-(4'-octyloxy-diphenyl-4-yl)-pyridin
 Beispiel 429:
 2-(6-Cyclopropylhexyloxy)-3,4-difluor-5-(4'-h ptyl-diphenyl-4-yl)-pyridin
 Beispiel 430:
 2-(6-Cyclopropylhexyloxy)-3,4-difluor-5-(4'-(6-cyclopropylhexyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin
 Beispiel 431:
 10 2-(6-Cyclopropylhexyloxy)-3,4-difluor-5-(4'-(9-cyclopropynonyl)-diphenyl-4-yl)-pyridin
 Beispiel 432:
 2-(6-Cyclopropylhexyloxy)-3,4-difluor-5-(4'-(perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin
 Beispiel 433:
 15 2-(6-Cyclopropylhexyloxy)-3,4-difluor-5-(4'-(5-oxa-nonyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin
 Beispiel 434:
 2-(6-Cyclopropylhexyloxy)-3,4-difluor-5-(4'-(5-oxa-undecyl)-diphenyl-4-yl)-pyridin
 Beispiel 435:
 2-(6-Cyclopropylhexyloxy)-3,4-difluor-5-(4'-(6-dimethylsila)decyloxy-diphenyl-4-yl)-pyridin
 20 Beispiel 436:
 2-(6-Cyclopropylhexyloxy)-3,4-difluor-5-(4'-(9-dimethylsila)tetradecyl-diphenyl-4-yl)-pyridin
 Beispiel 437:
 2-(6-Cyclopropylhexyloxy)-3,4-difluor-5-(4'-(1-hexansäureester)-diphenyl-4-yl)-pyridin
 Beispiel 438:
 25 2-(9-Cyclopropynonyl)-3,4-difluor-5-(4'-octyloxy-diphenyl-4-yl)-pyridin
 Beispiel 439:
 2-(9-Cyclopropynonyl)-3,4-difluor-5-(4'-heptyl-diphenyl-4-yl)-pyridin
 Beispiel 440:
 2-(9-Cyclopropynonyl)-3,4-difluor-5-(4'-(6-cyclopropylhexyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin
 30 Beispiel 441:
 2-(9-Cyclopropynonyl)-3,4-difluor-5-(4'-(9-cyclopropynonyl)-diphenyl-4-yl)-pyridin
 Beispiel 442:
 2-(9-Cyclopropynonyl)-3,4-difluor-5-(4'-(perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin
 Beispiel 443:
 35 2-(9-Cyclopropynonyl)-3,4-difluor-5-(4'-(5-oxa-nonyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin
 Beispiel 444:
 2-(9-Cyclopropynonyl)-3,4-difluor-5-(4'-(5-oxa-undecyl)-diphenyl-4-yl)-pyridin
 Beispiel 445:
 2-(9-Cyclopropynonyl)-3,4-difluor-5-(4'-(6-dimethylsila)decyloxy-diphenyl-4-yl)-pyridin
 40 Beispiel 446:
 2-(9-Cyclopropynonyl)-3,4-difluor-5-(4'-(9-dimethylsila)tetradecyl-diphenyl-4-yl)-pyridin
 Beispiel 447:
 2-(9-Cyclopropynonyl)-3,4-difluor-5-(4'-(1-hexansäureester)-diphenyl-4-yl)-pyridin
 Beispiel 448:
 45 2-(Perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-3,4-difluor-5-(4'-octyloxy-diphenyl-4-yl)-pyridin
 Beispiel 449:
 2-(Perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-3,4-difluor-5-(4'-heptyl-diphenyl-4-yl)-pyridin
 Beispiel 450:
 2-(Perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-3,4-difluor-5-(4'-(6-cyclopropylhexyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin
 50 Beispiel 451:
 2-(Perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-3,4-difluor-5-(4'-(9-cyclopropynonyl)-diphenyl-4-yl)-pyridin
 Beispiel 452:
 2-(Perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-3,4-difluor-5-(4'-(perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin
 Beispiel 453:
 55 2-(Perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-3,4-difluor-5-(4'-(5-oxa-nonyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin
 Beispiel 454:
 2-(Perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-3,4-difluor-5-(4'-(5-oxa-undecyl)-diphenyl-4-yl)-pyridin
 Beispiel 455:
 2-(Perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-3,4-difluor-5-(4'-(6-dimethylsila)decyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin
 60 Beispiel 456:
 2-(Perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-3,4-difluor-5-(4'-(9-dimethylsila)tetradecyl-diphenyl-4-yl)-pyridin
 Beispiel 457:
 2-(Perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-3,4-difluor-5-(4'-(1-hexansäureester)-diphenyl-4-yl)-pyridin
 Beispiel 458:
 65 2-(5-Oxa-nonyloxy)-3,4-difluor-5-(4'-octyloxy-diph nyl-4-yl)-pyridin
 Beispiel 459:
 2-(5-Oxa-nonyloxy)-3,4-difluor-5-(4'-h ptyl-diphenyl-4-yl)-pyridin
 Beispiel 460:

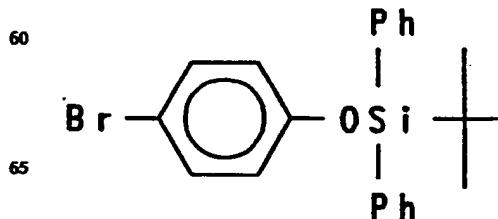
2-(5-Oxa-nonyloxy)-3,4-difluor-5-(4'-(6-cyclopropylhexyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin	
Beispiel 461:	
2-(5-Oxa-nonyloxy)-3,4-difluor-5-(4'-(9-cyclopropylnonyl)-diphenyl-4-yl)-pyridin	
Beispiel 462:	
2-(5-Oxa-nonyloxy)-3,4-difluor-5-(4'-(perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin	5
Beispiel 463:	
2-(5-Oxa-nonyloxy)-3,4-difluor-5-(4'-(6-oxa-nonyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin	
Beispiel 464:	
2-(5-Oxa-nonyloxy)-3,4-difluor-5-(4'-(5-oxa-undecyl)-diphenyl-4-yl)-pyridin	10
Beispiel 465:	
2-(5-Oxa-nonyloxy)-3,4-difluor-5-(4'-(6-dimethylsila)decyloxy-diphenyl-4-yl)-pyridin	
Beispiel 466:	
2-(5-Oxa-nonyloxy)-3,4-difluor-5-(4'-(9-dimethylsila)tetradecyl-diphenyl-4-yl)-pyridin	
Beispiel 467:	
2-(5-Oxa-nonyloxy)-3,4-difluor-5-(4'-(1-hexansäureester)-diphenyl-4-yl)-pyridin	15
Beispiel 468:	
2-(5-Oxa-undecyl)-3,4-difluor-5-(4'-octyloxy-diphenyl-4-yl)-pyridin	
Beispiel 469:	
2-(5-Oxa-undecyl)-3,4-difluor-5-(4'-heptyl-diphenyl-4-yl)-pyridin	
Beispiel 470:	
2-(5-Oxa-undecyl)-3,4-difluor-5-(4'-(6-cyclopropylhexyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin	20
Beispiel 471:	
2-(5-Oxa-undecyl)-3,4-difluor-5-(4'-(9-cyclopropylnonyl)-diphenyl-4-yl)-pyridin	
Beispiel 472:	
2-(5-Oxa-undecyl)-3,4-difluor-5-(4'-(perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin	25
Beispiel 473:	
2-(5-Oxa-undecyl)-3,4-difluor-5-(4'-(5-oxa-nonyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin	
Beispiel 474:	
2-(5-Oxa-undecyl)-3,4-difluor-5-(4'-(5-oxa-undecyl)-diphenyl-4-yl)-pyridin	
Beispiel 475:	
2-(5-Oxa-undecyl)-3,4-difluor-5-(4'-(6-dimethylsila)decyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin	30
Beispiel 476:	
2-(5-Oxa-undecyl)-3,4-difluor-5-(4'-(9-dimethylsila)tetradecyl-diphenyl-4-yl)-pyridin	
Beispiel 477:	
2-(5-Oxa-undecyl)-3,4-difluor-5-(4'-(1-hexansäureester)-diphenyl-4-yl)-pyridin	35
Beispiel 478:	
2-(6-Dimethylsila)decyloxy-3,4-difluor-5-(4'-octyloxy-diphenyl-4-yl)-pyridin	
Beispiel 479:	
2-(6-Dimethylsila)decyloxy-3,4-difluor-5-(4'-heptyl-diphenyl-4-yl)-pyridin	40
Beispiel 480:	
2-(6-Dimethylsila)decyloxy-3,4-difluor-5-(4'-(6-cyclopropylhexyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin	
Beispiel 481:	
2-(6-Dimethylsila)decyloxy-3,4-difluor-5-(4'-(9-cyclopropylnonyl)-diphenyl-4-yl)-pyridin	
Beispiel 482:	
2-(6-Dimethylsila)decyloxy-3,4-difluor-5-(4'-(perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin	45
Beispiel 483:	
2-(6-Dimethylsila)decyloxy-3,4-difluor-5-(4'-(5-oxa-nonyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin	
Beispiel 484:	
2-(6-Dimethylsila)decyloxy-3,4-difluor-5-(4'-(5-oxa-undecyl)-diphenyl-4-yl)-pyridin	50
Beispiel 485:	
2-(6-Dimethylsila)decyloxy-3,4-difluor-5-(4'-(6-dimethylsila)decyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin	
Beispiel 486:	
2-(6-Dimethylsila)decyloxy-3,4-difluor-5-(4'-(9-dimethylsila)tetradecyl-diphenyl-4-yl)-pyridin	
Beispiel 487:	
2-(6-Dimethylsila)decyloxy-3,4-difluor-5-(4'-(1-hexansäureester)-diphenyl-4-yl)-pyridin	55
Beispiel 488:	
2-(9-Dimethylsila)tetradecyl-3,4-difluor-5-(4'-octyloxy-diphenyl-4-yl)-pyridin	
Beispiel 489:	
2-(9-Dimethylsila)tetradecyl-3,4-difluor-5-(4'-heptyl-diphenyl-4-yl)-pyridin	60
Beispiel 490:	
2-(9-Dimethylsila)tetradecyl-3,4-difluor-5-(4'-(6-cyclopropylhexyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin	
Beispiel 491:	
2-(9-Dimethylsila)tetradecyl-3,4-difluor-5-(4'-(9-cyclopropylnonyl)-diphenyl-4-yl)-pyridin	
Beispiel 492:	
2-(9-Dimethylsila)tetradecyl-3,4-difluor-5-(4'-(perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin	65
Beispiel 493:	
2-(9-Dimethylsila)tetradecyl-3,4-difluor-5-(4'-(5-oxa-nonyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin	
Beispiel 494:	

- 2-(9-Dimethylsila)tetradecyl-3,4-difluor-5-(4'-(5-oxa-undecyl)-diphenyl-4-yl)-pyridin
 Beispiel 495:
 2-(9-Dimethylsila)tetradecyl-3,4-difluor-5-(4'-(6-dimethylsila)decyloxy-diphenyl-4-yl)-pyridin
 Beispiel 496:
 5 2-(9-Dimethylsila)tetradecyl-3,4-difluor-5-(4'-(9-dimethylsila)tetradecyl-diphenyl-4-yl)-pyridin
 Beispiel 497:
 2-(9-Dimethylsila)tetradecyl-3,4-difluor-5-(4'-(1-hexansäureester)-diphenyl-4-yl)-pyridin
 Beispiel 498:
 2-(1-Hexansäureester)-3,4-difluor-5-(4'-octyloxy-diphenyl-4-yl)-pyridin
 Beispiel 499:
 10 2-(1-Hexansäureester)-3,4-difluor-5-(4'-heptyl-diphenyl-4-yl)-pyridin
 Beispiel 500:
 2-(1-Hexansäureester)-3,4-difluor-5-(4'-(6-cyclopropylhexyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin
 Beispiel 501:
 15 2-(1-Hexansäureester)-3,4-difluor-5-(4'-(9-cyclopropynonyl)-diphenyl-4-yl)-pyridin
 Beispiel 502:
 2-(1-Hexansäureester)-3,4-difluor-5-(4'-(perfluoro-1H,1H-heptyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin
 Beispiel 503:
 2-(1-Hexansäureester)-3,4-difluor-5-(4'-(5-oxa-nonyloxy)-diphenyl-4-yl)-pyridin
 Beispiel 504:
 20 2-(1-Hexansäureester)-3,4-difluor-5-(4'-(5-oxa-undecyl)-diphenyl-4-yl)-pyridin
 Beispiel 505:
 2-(1-Hexansäureester)-3,4-difluor-5-(4'-(6-dimethylsila)decyloxy-diphenyl-4-yl)-pyridin
 Beispiel 506:
 25 2-(1-Hexansäureester)-3,4-difluor-5-(4'-(9-dimethylsila)tetradecyl-diphenyl-4-yl)-pyridin
 Beispiel 507:
 2-(1-Hexansäureester)-3,4-difluor-5-(4'-(1-hexansäureester)-diphenyl-4-yl)-pyridin
 Beispiel 508:
 trans-4-Pentylcyclohexancarbonsäure-[3,4-difluor-2-(4-octyloxyphenyl)pyridin-5-yl]ester
 30
 0,3 g (0,9 mmol) 3,4-Difluor-5-hydroxy-2-(4-octyloxyphenyl)pyridin, 0,19 g (0,9 mmol) Dicyclohexylcarbodiimid, 0,16 g (0,9 mmol) trans-4-Pentylcyclohexancarbonsäure und 0,01 g 4-(N,N-Dimethylamino)pyridin werden in 10 ml Dichlormethan 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtration, Einengen zur Trockene, chromatographischer Reinigung (Kieselgel/Hexan: Ethylacetat 8 : 2) und Umkristallisation aus Acetonitril werden 0,18 g trans-4-Pentylcyclohexancarbonsäure-[3,4-difluor-2-(4-octyloxyphenyl)pyridin-5-yl]ester erhalten.
- 35

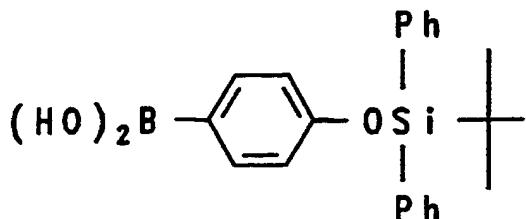


Beispiel 509

- trans-4-Pentylcyclohexancarbonsäure-[4-(3,4-difluor-5-octyloxyphenyl)pyridin-2-yl]phenyl ester
 50 Zu 35,24 g (130,0 mmol) tert-Butyl-chlor-diphenylsilan und 11,25 g (65,0 mmol) 4-Bromphenol in 150 ml Dimethylformamid werden bei Raumtemperatur 11,06 g (162,5 mmol) Imidazol in 30 ml Dimethylformamid getropft. Nach einstündigem Rühren bei Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch auf 115gew.-%ige wäßrige Natriumhydrogencarbonatlösung gegossen, zweimal mit 400 ml Dichlormethan extrahiert, die organische Phase mit wäßriger Natriumchloridlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und zur Trockene eingeengt. Nach chromatographischer Reinigung (Kieselgel/Hexan: Ethylacetat 8 : 2) werden 23,40 g 4-Bromphenyl-tert-butyl-diphenylsilylether erhalten.
- 55



Analog Beispiel 1 wird aus 4-Bromphenyl-tert.-butyl-diphenylsilylether die 4-tert.-Butyl-diphenylsilyloxybenzolboronsäure hergestellt.

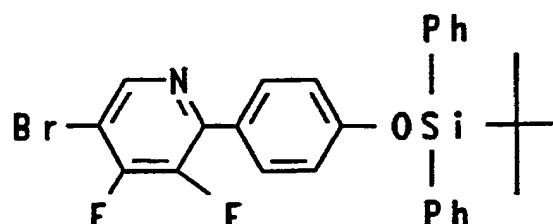


5

10

Analog Beispiel 1 wird aus 2,5-Dibrom-3,4-difluorpyridin und 4-tert.-Butyl-diphenylsilyloxybenzolboronsäure das 5-Brom-2-(4-tert.-butyl-diphenylsilyloxyphenyl)-3,4-difluorpyridin hergestellt.

15

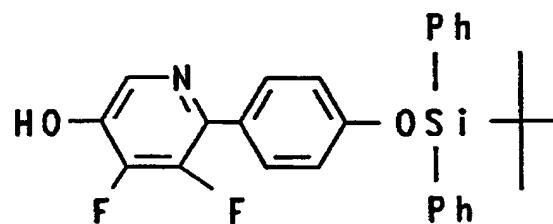


20

25

Analog Beispiel 2 wird aus 5-Brom-2-(4-tert.-butyl-diphenylsilyloxyphenyl)-3,4-difluorpyridin-2-(4-tert.-Butyl-diphenylsilyloxyphenyl)-3,4-difluor-5-hydroxypyridin hergestellt.

30



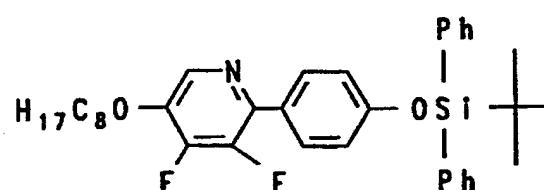
35

40

Analog Beispiel 2 wird aus 2-(4-tert.-Butyl-diphenylsilyloxyphenyl)-3,4-difluor-5-hydroxypyridin und Octanol 2-(tert.-Butyl-diphenylsilyloxyphenyl)-3,4-difluor-5-octyloxypyridin hergestellt.

45

50

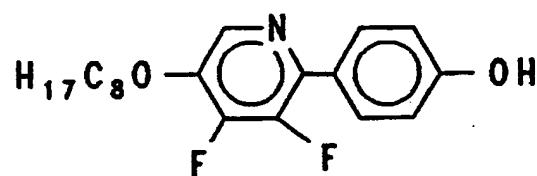


4,58 g (8,00 mmol) 2-(4-tert.-Butyl-diphenylsilyloxyphenyl)-3,4-difluor-5-octyloxypyridin werden mit 16 ml einer 1-molaren Tetrabutylammoniumfluoridlösung in Tetrahydrofuran in 50 ml Tetrahydrofuran 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird mit wäßriger Natriumchloridlösung versetzt, mit Ether extrahiert, die Etherphase mit wäßriger Natriumchloridlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, zur Trockene eingeengt und chromatographisch (Kieselgel/Hexan: Ethylacetat 8 : 2) gereinigt. Es werden 2,23 g 3,4-Difluor-2-(4-hydroxyphenyl)-5-octyloxypyridin erhalten.

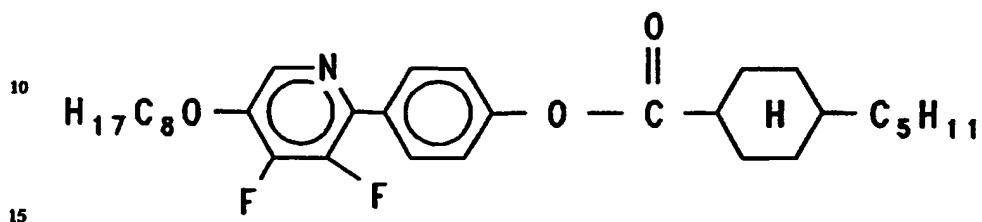
55

60

65



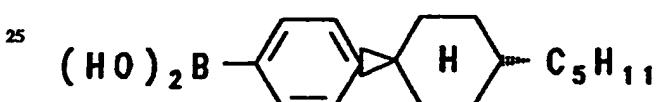
1,11 g (3,31 mmol) 3,4-Difluor-2-(4-hydroxyphenyl)-5-octyloxypyridin, 0,68 g (3,31 mmol) Dicyclohexylcarbodiimid, 0,66 g (3,31 mmol) trans-4-Pentylcyclohexancarbonsäure und 0,02 g 4-(N,N-Dimethylamino)pyridin werden in 20 ml Dichlormethan 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtration, Einengen zur Trockene, chromatographischer Reinigung (Kieselgel/Hexan: Essigester 8 : 2) und Umkristallisation aus n-Hexan werden 0,9 g trans-4-Pentylcyclohexancarbonsäure-[4-(3,4-difluor-5-octyloxypyridin-2-yl)phenyl]ester erhalten.



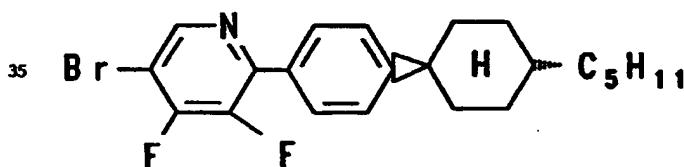
Beispiel 510

3,4-Difluor-5-octyloxy-2-[4-(trans-4-pentylcyclohexyl)phenyl]-pyridin

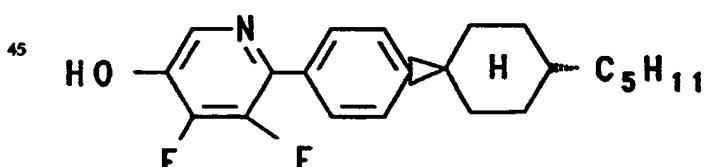
20 Analog Beispiel 1 wird aus 4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)brombenzol 4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)benzolboronsäure hergestellt.



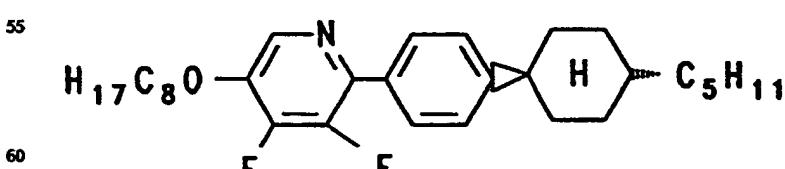
30 Analog Beispiel 1 wird aus 4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)benzolboronsäure und 2,5-Dibrom-3,4-difluorpyridin das 5-Brom-3,4-difluor-2-[4-(trans-4-pentylcyclohexyl)phenyl]pyridin hergestellt.



40 Analog Beispiel 2 erhält man aus 5-Brom-3,4-difluor-2-[4-(trans-4-pentylcyclohexyl)phenyl]pyridin 3,4-Difluor-5-hydroxy-2-[4-(trans-4-pentylcyclohexyl)phenyl]pyridin.



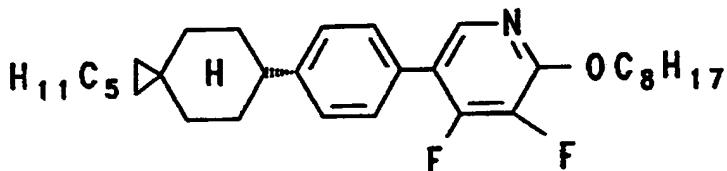
Analog Beispiel 2 wird aus Octanol und 3,4-difluor-5-hydroxy-2-[4-(trans-4-pentylcyclohexyl)phenyl]pyridin 3,4-Difluor-5-octyloxy-2-[4-(trans-4-pentylcyclohexyl)phenyl]pyridin erhalten.



Beispiel 511

3,4-Difluor-2-octyloxy-5-[4-(trans-4-pentylcyclohexyl)phenyl]pyridin

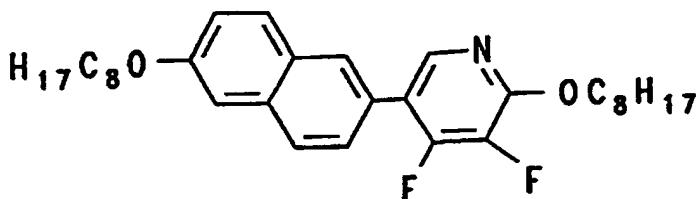
Die Herstellung erfolgt analog Beispiel 104.



Beispiel 512

3,4-Difluor-5-octyloxy-5-(6-octyloxynaphthalin-2-yl)-pyridin

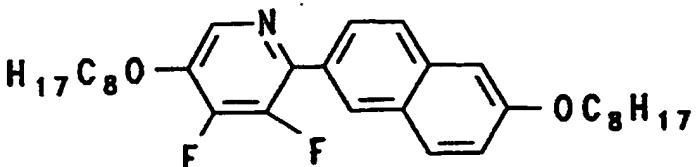
Die Herstellung erfolgt analog Beispiel 104.



Beispiel 513

3,4-Difluor-5-octyloxy-2-(6-octyloxynaphthalin-2-yl)pyridin

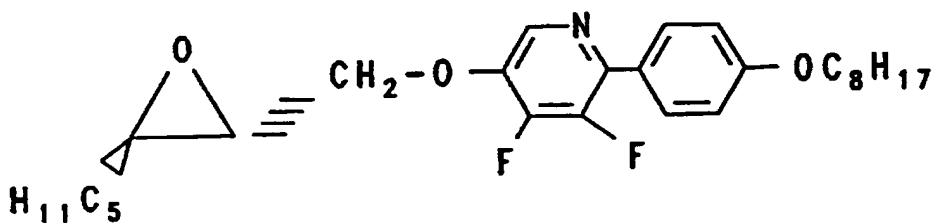
Die Herstellung erfolgt analog Beispiel 510.



Beispiel 514

[(2S,3S)-3-Pentyloxiran-2-yl]methyl-[3,4-difluor-2-(4-octyloxyphenyl)pyridin-5-yl]ether

Zu 0,67 g (2,55 mmol) Triphenylphosphin in 15 ml Tetrahydrofuran werden bei 0°C 0,44 g (2,55 mmol) Azodicarbonsäurediethylester getropft und 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden 0,57g (1,70 mmol) 3,4-Difluor-5-hydroxy-2-(4-octyloxyphenyl)pyridin und 0,25 g (1,70 mmol) 2-[(2S,3S)-3-Pentyloxiran-2-yl]methanol zugegeben. Nach einer Reaktionszeit von 18 h bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand chromatographisch (Kieselgel/Hexan zu Ethylacetat 8 : 2) gereinigt. Die Umkristallisation aus Hexan zu Ethylacetat 8 : 2 ergibt 0,26 g [(2S,3S)-3-Pentyloxiran-2-yl]methyl-[3,4-difluor-2-(4-octyloxyphenyl)pyridin-5-yl]ether.

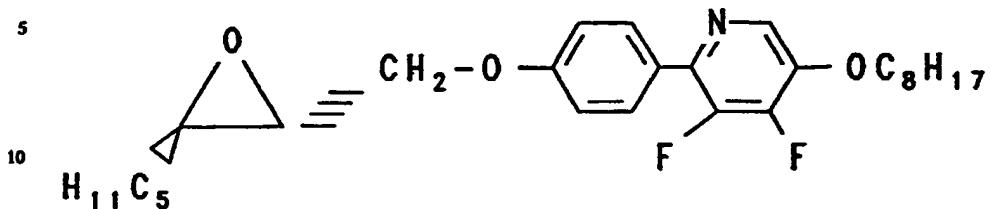


Beispiel 515

[(2S,3S)-3-Pentyloxiran-2-yl]methyl-[4-(3,4-difluor-5-octyloxypyridin-2-yl)phenyl]ether

Zu 1,37 g (5,25 mmol) Triphenylphosphin in 20 ml Tetrahydrofuran werden bei 0°C 0,91 g (5,25 mmol) Azodicarbonsäurediethylester getropft und 30 min bei 0°C gerührt. Anschließend werden 1,11g (3,31 mmol) 3,4-difluor-2-(4-hydroxyphenyl)-5-octyloxy-2-ylpyridin und 0,75 g (5,25 mmol) 2-[(2S,3S)-3-Pentyloxiran-2-yl]methanol zugegeben. Nach einer Reaktionszeit von 18 h bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel abdestilliert und

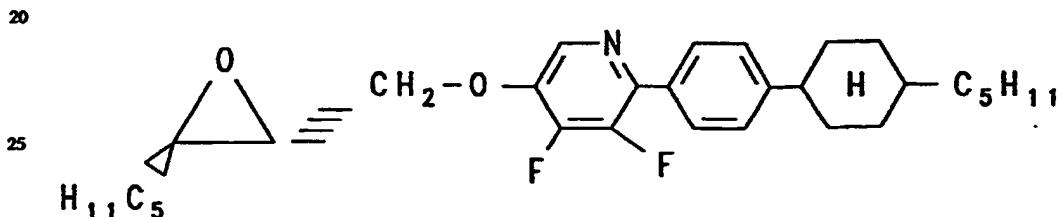
der Rückstand chromatographisch (Kieselgel/Hexan zu Essigester 8 : 2) gereinigt. Die Umkristallisation aus Hexan ergibt 0,8 g [(2S,3S-3-Pentyloxiran-2-yl)methyl-4-(3-fluor-5-octyloxy)pyridin-2-yl]phenyl ether.



Beispiel 516

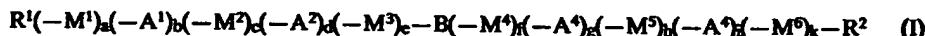
[(2S,3S)-3-Pentyloxiran-2-yl]methyl-[3,4-difluor-2-(4-(trans-4-pentylcyclohexyl)phenyl)pyridin-5-yl]ether

Die Herstellung erfolgt analog Beispiel 514.

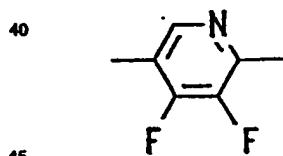


Patentansprüche

1,3,4-Difluorpyridin-Derivat der Formel (I),



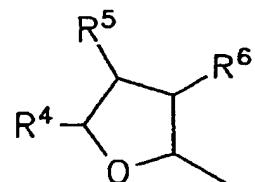
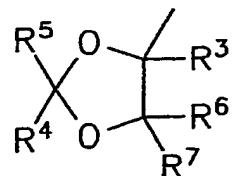
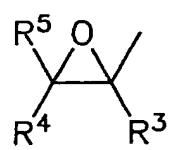
**in der die Symbole und Indizes folgende Bedeutungen haben:
die Gruppe B ist**



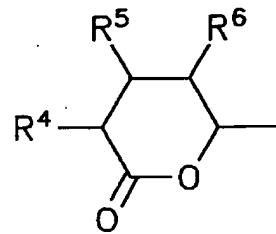
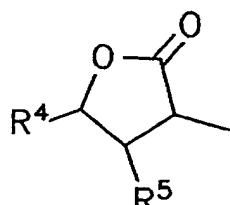
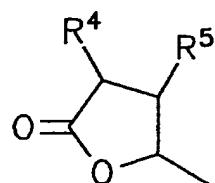
R^1 , R^2 sind gleich oder verschieden Wasserstoff, $-CN$, $-F$, $-Cl$, $-CF_3$, $-CHF_2$, $-CH_2F$, $-OCF_3$, $-OCHF_2$, $-OCH_2F$ oder ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 20 C-Atomen (mit oder ohne asymmetrisches C-Atom), wobei auch eine oder mehrere CH_2 -Gruppen durch

50 O=S(=O)c1ccccc1C=Cc2ccccc2

55 1,4-Phenylen, trans-1,4-Cyclohexylen oder trans-1,3-Cyclopentylen ersetzt sein können, mit der Maßgabe, daß Sauerstoffatome und Schwefelatome nicht unmittelbar miteinander gebunden sein dürfen, und/oder ein oder mehrere H-Atome des Alkyrestes durch $-F$, $-Cl$, $-Br$, $-OR^3$, $-SCN$, $-OCN$ oder $-N_3$ substituiert sein können, oder auch eine der nachfolgenden Gruppen (optisch aktiv oder racemisch):



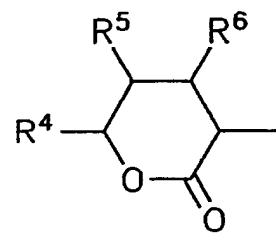
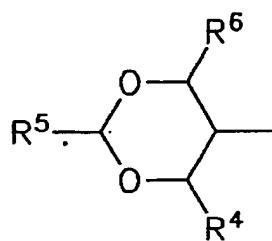
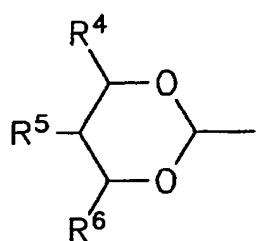
5



10

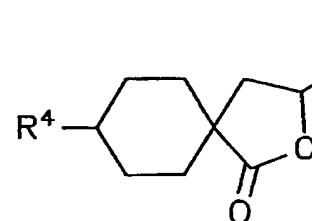
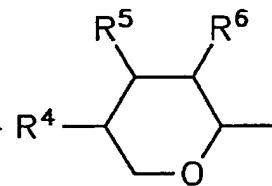
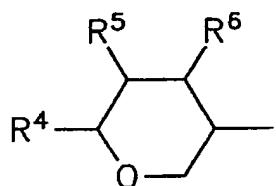
15

20



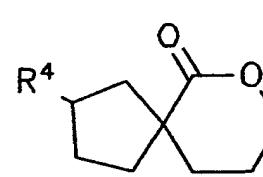
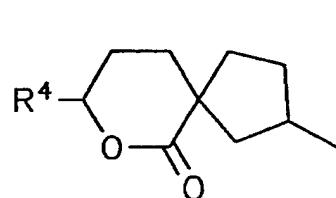
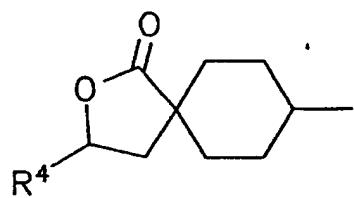
25

30

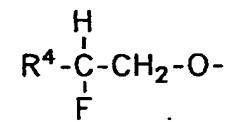
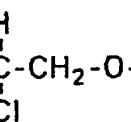
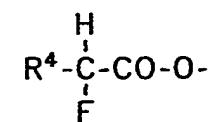
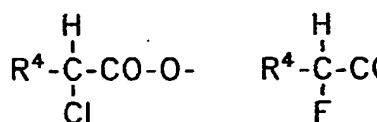


35

40

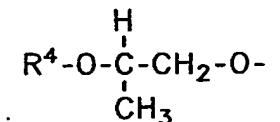
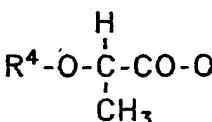
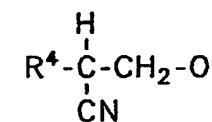
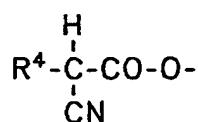


45



55

60



65

R^3, R^4, R^5, R^6, R^7 sind gleich oder verschieden Wasserstoff oder ein geradkettiger oder verzweigter

Alkylrest mit 1–16 C-Atomen (mit oder r ohne asymmetrisches C-Atom), wobei auch eine oder mehrere CH₂-Gruppen durch –O– und/oder –CH=CH– ersetzt sein können, mit der Maßgabe, daß Sauerstoffatome nicht unmittelbar mit einander gebunden sein dürfen, und/oder ein oder mehrere H-Atom des Alkylrestes durch –F oder –Cl substituiert sein können; R⁴ und R⁵ können zusammen auch –(CH₂)₄– oder –(CH₂)₃– sein, wenn sie an ein Oxiran-, Dioxolan-, Tetrahydrofuran-, Tetrahydropyran-, Butyrolacton- oder r Valrolacton-System gebundnen sind;

M¹, M², M³, M⁴, M⁵, M⁶ sind gleich oder verschieden –O–, –S–, –CO–, –CO–O–, –O–CO–, –O–CO–O–, –CO–S–, –S–CO–, –CS–O–, –O–CS–, –S–CS–S–, –O–CS–O–, –S–CO–S–, –CS–, –CH₂–O–, –O–CH₂–, –CH₂–S–, –S–CH₂–, –CH=CH–, –C≡C– oder eine Einfachbindung;

A¹, A², A³, A⁴ sind gleich oder verschieden 1,4-Phenylen, wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, Pyrazin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, Pyridazin-3,6-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, Pyridin-2,5-diyl, wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, Pyrimidin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, trans-1,4-Cyclohexylen, bei dem ein oder zwei H-Atome durch CN und/oder CH₃ ersetzt sein können, (1,3,4)-Thiadiazol-2,5-diyl, 1,3-Dioxan-2,5-diyl, 1,3-Dithian-2,5-diyl, 1,3-Thiazol-2,4-diyl, wobei ein H-Atom durch f, Cl und/oder CN ersetzt sein kann, 1,3-Thiazol-2,5-diyl, wobei ein H-Atom durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein kann, Thiophen-2,4-diyl, wobei ein H-Atom durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein kann, Thiophen-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, Piperazin-1,4-diyl, Piperazin-2,5-diyl, Naphthalin-2,6-diyl, wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, Bicyclo[2.2.2]octan-1,4-diyl, wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können oder 1,3-Dioxaborinan-2,5-diyl oder die Gruppe B;

a, b, c, d, e, f, g, h, i, k sind Null oder Eins.

2,3,4-disfluorpyridin-Derivat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Symbole und Indizes in der Formel (I) folgende Bedeutungen haben:

R¹, R² sind gleich oder verschieden Wasserstoff, –CN, –F, –Cl, –CF₃, –CHF₂, –CH₂F, –OCF₃, –OCHF₂, –OCH₂F oder ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 18 C-Atomen (mit oder ohne asymmetrische C-Atome), wobei auch eine oder mehrere CH₂-Gruppen durch



oder trans-1,4-Cyclohexylen ersetzt sein können, mit der Maßgabe, daß Sauerstoffatome nicht unmittelbar miteinander gebunden sein dürfen, und/oder ein oder mehrere H-Atome des Alkylrestes durch –F, –Cl, –OR³, –OCN oder –N₃ substituiert sein können, oder eine der nachfolgenden Gruppen (optisch aktiv oder racemisch):

40

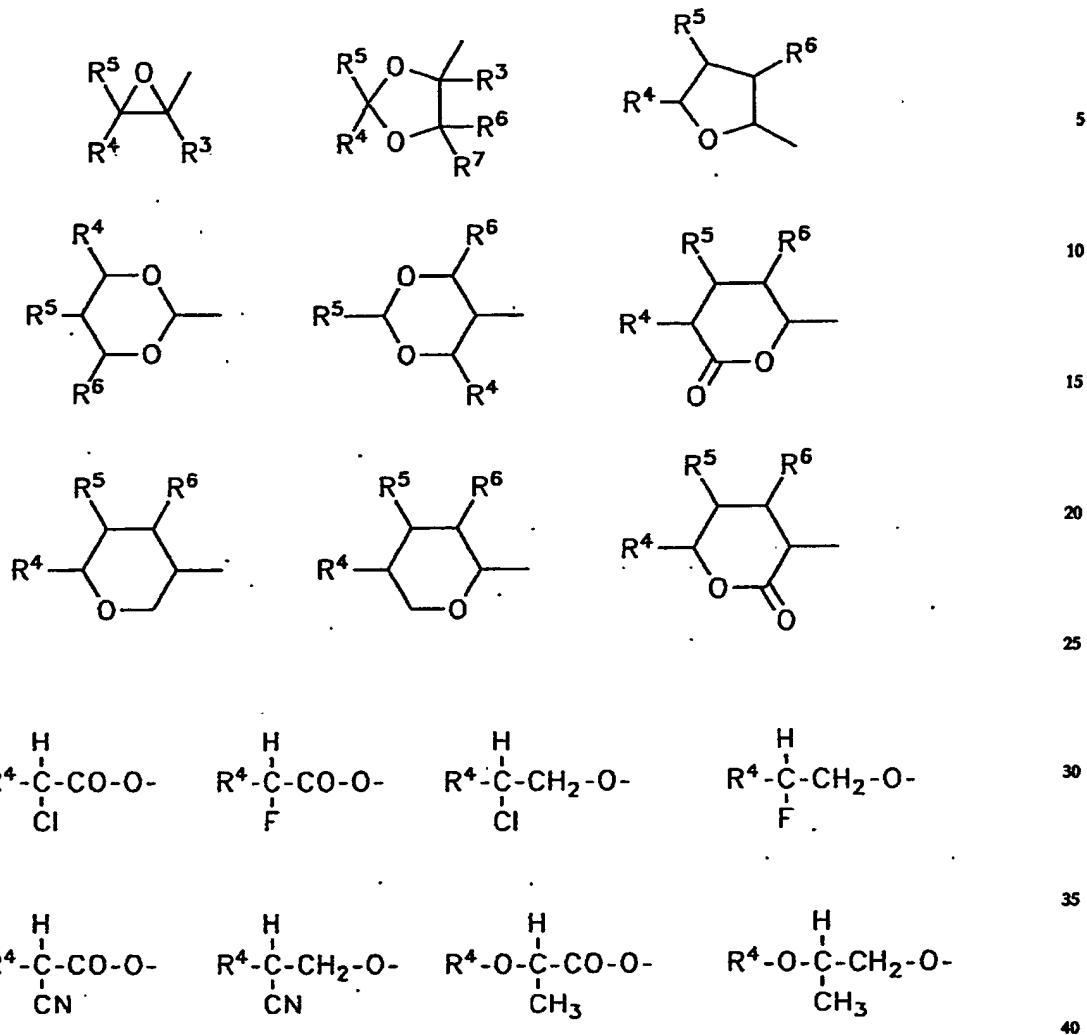
45

50

55

60

65



R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ sind gleich oder verschieden Wasserstoff oder ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1–16 C-Atomen (mit oder ohne asymmetrisches C-Atom), wobei auch eine oder mehrere CH₂-Gruppen durch –O– und/oder –CH=CH– ersetzt sein können, mit der Maßgabe, daß Sauerstoffatome nicht unmittelbar miteinander gebunden sein dürfen, und/oder ein oder mehrere H-Atome des Alkylrestes durch –F oder –Cl substituiert sein können; R⁴ und R⁵ können zusammen auch –(CH₂)₄– oder –(CH₂)₅– sein, wenn sie an ein Oxiran-, Dioxolan-, Tetrahydrofuran-, Tetrahydropyran-, Butyrolacton- oder Valerolacton-System gebunden sind;

M¹, M², M³, M⁴, M⁵, M⁶ sind gleich oder verschieden –O–, –CO–, –CO–O–, –O–CO–, –O–CO–O–, –O–CS–O–, –CH₂–O–, –O–CH₂–, –CH=CH–, –C≡C– oder eine Einfachbindung;

A¹, A², A³, A⁴ sind gleich oder verschieden 1,4-Phenylen, wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, Pyrazin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, Pyridazin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, Pyrimidin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, trans-1,4-Cyclohexylen, bei dem ein oder zwei H-Atome durch CN und/oder CH₃ ersetzt sein können, (1,3,4)-Thiadiazol-2,5-diyl, 1,3-Dioxan-2,5-diyl, Thiophen-2,4-diyl, wobei ein H-Atom durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein kann, Thiophen-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, Naphthalin-2,6-diyl, wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können oder 1,3-Dioxaborinan-2,5-diyl oder die Gruppe B;

a, b, c, d, e, f, g, h, i, k sind Null oder Eins.

3. 3,4-Difluorpyridin-Derivate nach Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Symbole und Indizes in der Formel (I) folgende Bedeutungen haben:

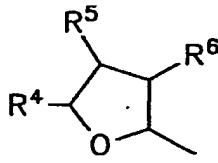
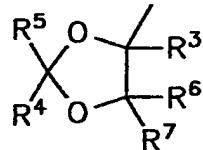
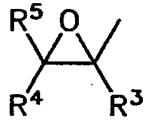
R¹, R² sind gleich oder verschieden Wasserstoff, –CN, –F, –Cl, –CF₃, –CHF₂, –CH₂F, –OCF₃, –OCHF₂, –OCH₂F oder ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 16 C-Atomen (mit oder ohne asymmetrisches C-Atom), wobei auch eine, zw i oder drei CH₂-Gruppen durch

-O-, -CO-, -CH=CH-, Δ , -Si(CH₃)₂-

- 5 oder trans-1,4-Cyclohexylen ersetzt sein können, mit der Maßgabe, daß Sauerstoffatome nicht unmittelbar miteinander gebunden sein dürfen n, und/oder r in oder mehrere H-Atome des Alkylrestes durch -F, -Cl, oder -OR³ substituiert sein können, oder auch in der nachfolgenden Gruppen (optisch aktiv oder racemisch):

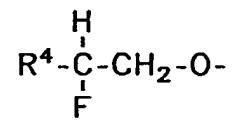
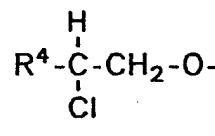
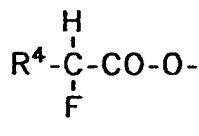
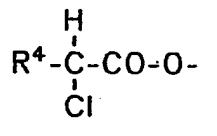
10

15

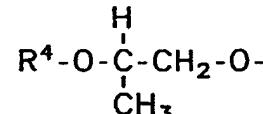
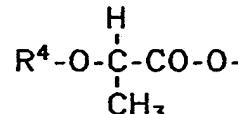
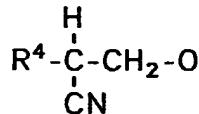
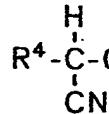


20

25



30



35 R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ sind gleich oder verschieden Wasserstoff oder ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1–14 C-Atomen (mit oder ohne asymmetrisches C-Atom), wobei auch eine oder mehrere CH₂-Gruppen durch -O- und/oder -CH=CH- ersetzt sein können, mit der Maßgabe, daß Sauerstoffatome nicht unmittelbar miteinander gebunden sein dürfen, und/oder ein oder mehrere H-Atome des Alkylrestes durch -F oder -Cl substituiert sein können; R⁴ und R⁵ können zusammen auch -(CH₂)₄- oder -(CH₂)₅- sein, wenn sie an ein Oxiran- oder Dioxolan-System gebunden sind;

40 M¹, M², M³, M⁴, M⁵, M⁶ sind gleich oder verschieden -O-, -CO-, -CO-O-, -O-CO-, -O-CO-O-, -CH₂-O-, -O-CH₂-, -CH=CH- oder eine Einfachbindung;

A¹, A², A³, A⁴ sind gleich oder verschiedenen 1,4-Phenylen, wobei ein, zwei oder drei H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, Pyrazin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, Pyridazin-3,6-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, Pyridin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, Pyrimidin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, trans-1,4-Cyclohexylen, bei dem ein oder zwei H-Atome durch CN und/oder CH₃ ersetzt sein können, (1,3,4)-Thiadiazol-2,5-diyl, Naphthalin-2,6-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können oder 1,3-Dioxaborinan-2,5-diyl;

a, b, c, d, e, f, g, h, i, k sind Null oder Eins.

50 4. Verwendung von 3,4-Difluorpyridin-Derivaten der Formel (I) nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3 als Komponenten von Flüssigkristallmischungen.

5. Flüssigkristallmischung, enthaltend mindestens eine Verbindung der Formel (I) nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3.

6. Flüssigkristallmischung nach Anspruch 5, enthaltend 1 bis 8 Verbindungen der Formel (I).

55 7. Flüssigkristallmischung nach Anspruch 5 und/oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Flüssigkristallmischung ferroelektrisch ist.

8. Flüssigkristallmischung nach Anspruch 5 und/oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Flüssigkristallmischung nematisch ist.

9. Flüssigkristallmischung nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie 0,1 bis 70 Mol-% an mindestens einer Verbindung der Formel (I) in Anspruch 1 enthält.

60 10. Schalt- und/oder Anzeigevorrichtung, enthaltend Trägerplatten, Elektroden, mindestens einen Polarisator, mindestens eine Orientierungsschicht sowie ein flüssigkristallines Medium, dadurch gekennzeichnet, daß das flüssigkristalline Medium eine Flüssigkristallmischung nach einem oder mehreren der Ansprüche 4 bis 6 ist.

65